

# Spektroskopische Methoden zur Charakterisierung wandnaher Verbrennungsvorgänge

Vom Fachbereich Maschinenbau  
an der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Thilo Kissel**

aus Mainz

Berichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. habil. A. Dreizler
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. B. Atakan
Tag der Einreichung:	26. April 2011
Tag der mündlichen Prüfung:	22. Juni 2011

Darmstadt 2011

D 17





# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Flamme-Wand-Wechselwirkung . . . . .	1
1.2. Stand der Technik . . . . .	2
1.2.1. Messung von Oberflächentemperaturen . . . . .	3
1.2.2. Messung von Gastemperaturen . . . . .	3
1.2.3. Messung von Kohlenmonoxid-Konzentrationen . . . . .	4
1.3. Motivation, Zielsetzung und Aufbau der Arbeit . . . . .	5
 <b>2. Grundlagen</b>	 <b>7</b>
2.1. Klassische Elektrodynamik . . . . .	7
2.1.1. Licht als elektromagnetische Welle . . . . .	8
2.1.2. Herleitung der Suszeptibilität . . . . .	9
2.1.3. Polarisation der Materie . . . . .	12
2.2. Quantenmechanik . . . . .	13
2.2.1. Lichtquant . . . . .	13
2.2.2. Materie und Schrödinger Gleichung . . . . .	13
2.2.3. Licht-Materie-Wechselwirkung . . . . .	16
2.3. Elementare Prozesse der Licht-Materie-Interaktion . . . . .	20
2.3.1. Absorption . . . . .	20
2.3.2. Relaxation . . . . .	23
2.3.3. Emission . . . . .	23
2.4. Nichtlineare Spektroskopie . . . . .	25
2.4.1. Frequenzverdopplung . . . . .	27
2.4.2. Zwei-Photonen-Absorption . . . . .	27
2.4.3. Stimulierte Raman-Streuung . . . . .	27
2.4.4. Kohärente anti-Stokes Raman-Streuung . . . . .	28
2.5. Temperatur und Thermometrie . . . . .	28
2.5.1. Molekularkinetische Deutung der Temperatur . . . . .	28
2.5.2. Statistische Thermodynamik und Verteilungsfunktion . . . . .	29
2.5.3. Thermometrie . . . . .	30
2.6. Flamme-Wand-Interaktion . . . . .	30
2.6.1. Grenzschichten . . . . .	30
2.6.2. Grenzschicht mit Verbrennung . . . . .	31
2.6.3. Quenching . . . . .	33

<b>3. Phosphor-Thermometrie</b>	<b>35</b>
3.1. Theoretischer Hintergrund . . . . .	35
3.1.1. Spektroskopische Eigenschaften der Seltenen Erden und Übergangsmetalle . . . . .	35
3.1.2. Spektroskopische Eigenschaften dotierter Kristalle . . . . .	36
3.1.3. Temperaturabhängigkeit dotierter Kristalle . . . . .	37
3.2. Thermographische Phosphore . . . . .	39
3.2.1. Herstellung, Material-Synthesen . . . . .	40
3.2.2. Beschichtungsmethoden . . . . .	41
3.2.3. Messmethoden . . . . .	43
3.2.4. Auswahl des Phosphors . . . . .	45
3.2.5. Quellen systematischer Fehler . . . . .	46
3.3. Experimenteller Aufbau . . . . .	47
3.3.1. Verwendete Phosphore . . . . .	47
3.3.2. Probenaufbereitung . . . . .	48
3.3.3. Kalibrier- und Messaufbau . . . . .	49
3.3.4. Anregung . . . . .	50
3.3.5. Detektion . . . . .	51
3.4. Auswertung . . . . .	55
3.4.1. Algorithmus . . . . .	55
3.4.2. Auswertung der CMOS-Daten . . . . .	56
3.5. Charakterisierung und Ergebnisse . . . . .	57
3.5.1. Charakterisierung des Messsystems . . . . .	57
3.5.2. Einflussfaktoren auf das Messsystem . . . . .	59
3.5.3. Charakterisierung ausgewählter thermographischer Phosphore . . . . .	63
3.5.4. Messergebnisse . . . . .	66
<b>4. Kohärente anti-Stokes Raman-Spektroskopie</b>	<b>73</b>
4.1. Theoretischer Hintergrund . . . . .	73
4.1.1. Grundprinzip . . . . .	73
4.1.2. Nichtlineare Optik . . . . .	75
4.1.3. Rotations-vibrations CARS am N <sub>2</sub> -Molekül . . . . .	78
4.2. Experimenteller Aufbau . . . . .	80
4.2.1. Pumplaser . . . . .	81
4.2.2. Stokeslaser . . . . .	82
4.2.3. Detektor: Spektrometer und Kamera . . . . .	84
4.2.4. Strahlführung . . . . .	85
4.3. Auswertung . . . . .	86
4.3.1. Aufbereitung der Messdaten . . . . .	87
4.3.2. Fit-Variablen . . . . .	87
4.3.3. Auswertung der Messdaten . . . . .	88
4.4. Charakterisierung und Ergebnisse . . . . .	90
4.4.1. Charakterisierung des Lasersystems . . . . .	90
4.4.2. Charakterisierung des Messsystems . . . . .	91
4.4.3. Charakteristische Eigenschaften des CARS-Signals . . . . .	95

---

<b>5. Laserinduzierte Fluoreszenz am CO-Molekül</b>	<b>101</b>
5.1. Theoretischer Hintergrund . . . . .	102
5.1.1. Bildung von CO in technischen Verbrennungsprozessen . . . . .	102
5.1.2. Aufbau und spektroskopische Eigenschaften des CO-Moleküls . . .	102
5.1.3. Das C <sub>2</sub> -Molekül . . . . .	106
5.1.4. Zwei-Photonen-Absorption . . . . .	109
5.1.5. Laser-induzierte Fluoreszenz nach Zwei-Photonen-Absorption . . . .	111
5.2. Experimenteller Aufbau . . . . .	116
5.2.1. Lasersystem . . . . .	116
5.2.2. Detektion . . . . .	117
5.2.3. Strahlführung . . . . .	118
5.3. Auswertung . . . . .	120
5.3.1. Definition des Messbereichs . . . . .	120
5.3.2. Auswertung der Daten . . . . .	121
5.4. Charakterisierung des Messsystems . . . . .	122
5.4.1. Nichtlinearität der ICCD-Kamera . . . . .	122
5.4.2. Bestimmung des Exponenten der Laserintensitätsabhängigkeit . . .	123
5.4.3. Kalibrierpolynom . . . . .	123
<b>6. Kombinatorische Messungen</b>	<b>125</b>
6.1. Tsuji-Brenner . . . . .	125
6.1.1. Versuchsaufbau . . . . .	125
6.1.2. Ergebnisse, Diskussion . . . . .	126
6.1.3. Zusammenfassung . . . . .	130
6.2. Flamme-Wand-Interaktionsbrenner . . . . .	130
6.2.1. Versuchsaufbau . . . . .	131
6.2.2. Ergebnisse, Diskussion . . . . .	133
6.2.3. Hochaufgelöstes 2D-Temperaturfeld . . . . .	133
6.2.4. Zusammenfassung . . . . .	140
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>141</b>
<b>A. Farbstofflaser</b>	<b>145</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>148</b>

# Nomenklatur

Große lateinische Buchstaben		Einheit
$A$	Elektronisch angeregter Zustand	—
$A_{12}$	Einsteinkoeffizient für spontane Emission	1/s
$B_{12}$	Einsteinkoeffizient für stimulierte Absorption	1/s
$B_{21}$	Einsteinkoeffizient für stimulierte Emission	1/s
$B$	Magnetische Verschiebung	Vs/m <sup>2</sup>
	Rotationskonstante	1/m
$E$	Eigenwert	—
	Elektrische Feldstärke	V/m
	Energie	J
$F$	Kraft	N
$D$	Dielektrische Verschiebung	As/m <sup>2</sup>
	Anharmonischer Korrekturfaktor (Rotation)	—
$H$	Magnetische Feldstärke	A/m
$HR$	High reflectivity	—
$HT$	High transmissivity	—
$I$	Intensität	VA/m <sup>2</sup>
	Massenträgheitsmoment	kgm <sup>2</sup>
	Spektrale Energiedichte	W/(cm <sup>2</sup> s)
$J$	Rotationsquantenzahl	—
$M$	Molekül	—
$N$	Besetzungszahl, Anzahl	—
$P$	Elektrische Polarisierung	As/m <sup>2</sup>
	Prädissoziationsrate	1/s
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
$R$	Radius	m
	Übergangsmoment	—
$Re$	Reynoldszahl	—
$S_{LIF}$	Fluoreszenzleistung	W
$Q$	Quenchpartner	—
$Q_{21}$	Stoßlöschrage	1/s
$T$	Temperatur	K
$V$	Volumen	—
	Zeitabhängige Störung	—
$W$	Wahrscheinlichkeit	—
$X$	Elektronischer Grundzustand	—

Kleine lateinische Buchstaben		Einheit
$a$	Streckungsrate	1/s
$b$	Ratenkonstanten	m/s
$c$	Lichtgeschwindigkeit	m/s
$c_p$	Wärmekapazität	J/(kgK)
$c_{0,1,2}$	Auswertekonstanten	—
$d$	Durchmesser	m
$e$	Ladung Elektron	As
$f$	Blendenzahl	—
	Brennweite	m
	Frequenz	1/s
	Kraftkonstante	N/m
$f_{na}$	Oszillatorenstärke	—
$g$	Entartungsfaktor	—
$h$	Plancksches Wirkungsquantum	Js
$\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum / $2\pi$	Js
$j$	Stromdichte	A/m <sup>2</sup>
$k$	Boltzmann-Konstante	J/K
	Kreiswellenzahl	1/m
$l$	Länge	m
$m$	Masse	kg
$n$	Brechungsindex	—
	Hauptquantenzahl	—
$\dot{q}$	Wärmestromdichte	W/m <sup>2</sup>
$r$	Radiale Position	m
$t$	Temperatur	°C
	Zeit	s
$u, v$	Geschwindigkeit	m/s
$v$	Vibrationsquantenzahl	—
$w_{12}$	Ratenkonstante der Zwei-Photonen Absorption	1/s
$x, y, z$	Kartesische Koordinaten	m
$x, y$	Anharmonische Korrekturfaktoren (Vibration)	—
Große griechische Buchstaben		Einheit
$\Psi$	Wellenfunktion	—
$\Delta$	Differenz	—
$\Omega$	Raumwinkel	sr
Kleine griechische Buchstaben		Einheit
$\alpha, \beta, \gamma$	Winkel	°
$\alpha$	Absorptionskoeffizient	—
$\delta$	Grenzschichtdicke	m
$\varepsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	As/Vm
$\varepsilon_r$	Relative Permittivität	—
$\phi$	Brennstoffverhältnis	—

	Phasenwinkel	rad
	Räumlich abhängige Wellenfunktion	—
$\chi$	Elektrische Suszeptibilität	—, V/m, V <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> , ...
$\gamma$	Dämpfungskonstante	Ns/kgm
$\lambda$	Parameter der Störungsrechnung	—
	Wärmeleitfähigkeit	W/mK
	Wellenlänge	m
$\mu$	Momentenoperator	—
	Reduzierte Masse	kg
$\mu_0$	Magnetische Feldkonstante des Vakuums	Vs/Am
$\mu$	Dynamische Viskosität	kg/(ms)
$\nu$	Frequenz	1/s
	Kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> /s
$\omega$	Kreisfrequenz	rad/s
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Standardabweichung	spezifisch
$\tau$	Abklingzeit	s

#### Tiefgestellte Indizes

---

<i>conv</i>	Gefaltet
<i>d</i>	Decay-time
0	Anfangszustand
<i>NL</i>	Nichtlinear
<i>NR</i>	Strahlungslos
<i>P</i>	Pump-Laser
<i>r</i>	Rise-time
<i>R</i>	Strahlungsbehaftet
<i>S</i>	Stokes-Laser

#### Hochgestellte Indizes

---

"	Ausgangszustand
'	Endzustand
*	Angeregter Zustand
	Konjugiert komplexer Anteil
n	Ordnung
Im	Imaginärteil
Re	Realteil

---

**Operatoren and Symbole**


---

$\nabla$	Nabla-Operator
$\hat{H}$	Hamilton-Operator
$\hat{T}$	Operator der kinetischen Energie
$\hat{V}$	Operator der potentiellen Energie

**Abkürzungen**


---

ADC	Analog digital converter
APS	Active pixel sensor
ASE	Amplified spontaneous emission
BBO	Beta Barium Borat
BC	Beam combiner
CARS	Coherent Anti-Stokes Raman-Spectroscopy
CCD	Charge-coupled device
CMOS	Complementary metal-oxide semiconductor
CTS	Charge transfer state
CVD	Chemical vapor deposition
D	Dichroitischer Spiegel
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
FWI	Flame-wall interaction
HG	Harmonic generator
HR	High reflective
HSP	Heat sensitive paints
HT	High transmissivity
ISC	Intersystem crossing
KD*P	Kaliumdihydrogenphosphat
LIF	Laser-induced fluorescence
LII	Laser-induced incandescence
MCP	Multi channel plate
MFC	Mass flow controller
MV	Messvolumen
NETD	Noise equivalent temperature difference
P	Polarisationswürfel
PIV	Particle image velocimetry
PMT	Photomultiplier
PVD	Physical vapor deposition
SF	Strahlfalle
SHG	Second-harmonic generation
SRS	Stimulated Raman-scattering
ST	Strahlteiler
T	Teleskop
TDLAS	Tunable diode laser absorption spectroscopy
TLC	Thermochromic liquid crystals
TP	Thermographische Phosphore
TPA	Two-photon absorption
TSP	Temperature sensitive paints
UHC	Unburned hydrocarbon





# Kapitel 1.

## Einleitung

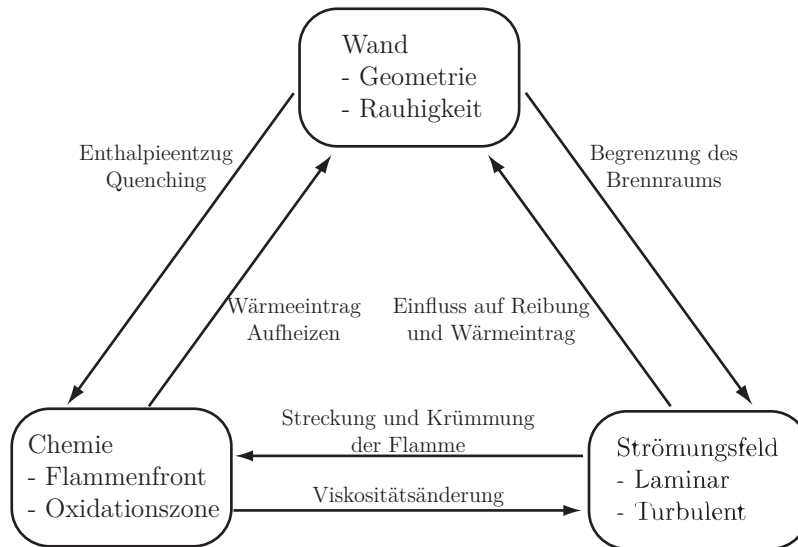
### 1.1. Flamme-Wand-Wechselwirkung

Der Energiebedarf unserer Gesellschaft wird durch die Verbrennung von Primärenergieträgern in begrenzten Räumen gedeckt, wodurch es zu einer unvermeidlichen Wechselwirkung der Flamme oder der heißen Reaktionsprodukte und der Brennraumwand kommt. Die Wechselwirkung zwischen Flamme und Wand ist somit in den meisten technischen Systemen Teil des Verbrennungsprozesses, auch wenn die Größe des Einflusses oft stark systemabhängig ist. So ist der Einfluss in industriellen Feuerungsanlagen wegen der großen Volumina deutlich geringer als bei Verbrennungsmotoren, bei denen sich das Volumen und somit der Abstand zwischen Flamme und Wand ständig ändert. Bei innermotorischer Verbrennung nimmt diese Interaktion eine Schlüsselrolle hinsichtlich des Wirkungsgrads, der Schadstoffbildung aber auch der Lebensdauer des Brennraums ein.

In den meisten Verbrennungsprozessen liegen die Gastemperaturen zwischen 1500 und 2500 K, wohingegen die Wandtemperaturen aufgrund von Kühlung zwischen 400 und 800 K liegen. In den Grenzschichten, die oftmals weniger als 1 mm dick sind, resultiert dies in sehr hohen Temperaturgradienten, die zur Ausbildung hoher Wandwärmeströme beitragen. In der Regel kommt es nicht zu einem direkten Kontakt zwischen Flamme und Wand, da die geringe Wandtemperatur chemische Reaktionen und somit die Verbrennung unterbindet.

Bleibt man bei dem Beispiel der innermotorischen Verbrennung, so ergeben sich zahlreiche Herausforderungen, die im Falle einer messtechnischen Untersuchung gleichzeitig zu beachten sind: sehr hohe Gradienten, geringe Wandabstände, beschränkte optische Zugänglichkeit, instationäre Prozesse, bewegliche Bauteile und turbulente Strömungen. Die sich daraus ableitende hohe Komplexität der Wechselwirkungen ist nur wenig untersucht und verstanden. Ausgehend von dieser hohen Komplexität technischer Systeme werden generische Objekte erforscht, die es erlauben, einen Teilprozess isoliert zu untersuchen.

Ein weiterer Aspekt besteht in der Tatsache, dass fehlende Messdaten die Modellbildung und die Simulation erschweren. Modelle, die entweder die ungestörte Verbrennung oder die Wärmeausbreitung in der Wand beschreiben, existieren und liefern sehr gute Ergebnisse, eine Verknüpfung dieser beiden Teilbereiche ist bislang jedoch nur eingeschränkt oder nicht möglich. Die ungelösten experimentellen und theoretischen Herausforderungen spiegeln sich in der geringen Anzahl von Fachbüchern und Publikationen zu diesem



**Abbildung 1.1.:** Wechselwirkungen zwischen Wand, chemischen Reaktionen und Strömungsfeld [121].

Themenkomplex der Verbrennungsforschung wider [121].

In Abb. 1.1 ist eine Übersicht ausgewählter Wechselwirkungsmechanismen zwischen der Brennraumwand, den chemischen Reaktionen und dem Strömungsfeld dargestellt. Nähert sich die Flamme zu sehr der Wand an, so kommt es aufgrund des hohen Temperaturgradienten und der geringen Grenzschichtdicke zu einem großen Enthalpieentzug durch die Wand, was zu einem partiellen Verlöschen der Flamme, unter verstärkter Bildung unverbrannter Kohlenwasserstoffe, führen kann. Bei diesem als Quenching bezeichneten Vorgang kommt es im Gegenzug zu einer Aufheizung der Wand.

In der Regel findet Verbrennung in turbulenten Systemen statt, was zu einer weiteren Erhöhung des Komplexitätsgrades führt. Die Interaktion der turbulenten Strömung mit den Brennraum-begrenzenden Wänden führt im wandnahen Bereich zur Dämpfung der Turbulenz und somit zur Verringerung der Verwinkelung der Flammenfront. Die Interaktion zwischen dem turbulenten Strömungsfeld und der Flamme, die zur Flammenstreckung und zu Viskositätsänderungen führt, ist ebenfalls zu berücksichtigen.

## 1.2. Stand der Technik

Wie die einleitenden Beschreibungen deutlich machen, stellen die erweiterten Wechselwirkungsmechanismen hohe Anforderungen sowohl an die Modellbildung, als auch an die messtechnische Untersuchung wandnaher Verbrennungsvorgänge. Hieraus lassen sich systembedingte Randbedingungen ableiten, die die Vielfalt messtechnischer Möglichkeiten deutlich einschränken. Unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen stellen die nachfolgenden Abschnitte die wichtigsten alternativen Methoden, den in dieser Arbeit eingesetzten Messtechniken gegenüber, um somit deren Einsatz zu begründen.

### 1.2.1. Messung von Oberflächentemperaturen

Durch die Messung von Oberflächentemperaturen mittels klassischer Temperaturfühler [34], wie beispielsweise Thermoelementen, ist die Rückwirkung auf das Messobjekt unvermeidlich. Solche als invasiv bezeichneten Methoden besitzen eine eingeschränkte räumliche und zeitliche Auflösung und sind in der Regel nicht oder nur eingeschränkt in der Lage die Temperaturen beweglicher Teil zu erfassen. Im Gegensatz dazu besitzen pyrometrische Methoden [122] keinerlei Rückwirkung auf das Messobjekt und zeichnen sich durch eine hohe räumliche und zeitliche Auflösung aus. Der große Nachteil dieser Methoden besteht allerdings in dem nicht bekannten Emissionskoeffizienten, der weiterhin selbst von der Temperatur abhängen kann.

Das Feld der semi-invasiven Methoden umfasst u. a. Flüssigkeitskristalle (TLC<sup>1</sup>) [148], temperatursensitive Farben (TSP<sup>2</sup>) [102], wärmesensitive Farben (HSP<sup>3</sup>) [34] und thermographische Phosphore [4]. Der Einsatz von Flüssigkeitskristallen oder temperatursensitiver Farben ist auf den Temperaturbereich  $< 380\text{ K}$  begrenzt, weshalb diese sich nicht für die Anwendung in Verbrennungsumgebung eignen. Mittels wärmesensitiver Farben können lediglich Maximaltemperaturen bestimmt werden, wodurch diese, aufgrund der fehlenden zeitlichen Auflösung, ebenfalls ausscheiden.

Durch den Einsatz thermographischer Phosphore können viele dieser Nachteile umgangen werden. Diese Materialien zeichnen sich durch eine hohe räumliche und zeitliche Auflösung aus. Der Temperaturbereich reicht von kryogenen Temperaturen [16] bis hin zu  $1800\text{ K}$  [4] und Hintergrundprobleme aufgrund von Gas- oder Festkörperstrahlung können umgangen werden. Die Nachteile dieser Messtechnik sind auf die optische Zugänglichkeit zum Messort und die Notwendigkeit der Beschichtung des Messobjekts begrenzt.

### 1.2.2. Messung von Gastemperaturen

Spektroskopische Methoden sind den invasiven Messtechniken, aufgrund ihrer besseren räumlichen und zeitlichen Auflösung, sowie ihrer geringeren Rückwirkung, insbesondere bei der Bestimmung von Gasphasentemperaturen überlegen und trotz des hohen messtechnischen Aufwandes vorzuziehen.

Die Rayleigh-Spektroskopie basiert auf der elastischen Streuung von Photonen an Molekülen der Gasphase und hängt daher von der Dichte ab. Über diese Abhängigkeit können zweidimensionale Informationen über die Temperaturverteilung ermittelt werden. Soll diese Methode in Flammen eingesetzt werden [58], so ist dabei zu berücksichtigen, dass sich aufgrund der Verbrennung die Gaszusammensetzung und somit auch der effektive Rayleigh-Streuquerschnitt ändert. Durch die Kombination der Rayleigh- mit der Raman-Streuung kann dieser Nachteil umgangen werden.

---

<sup>1</sup>TLC: thermochromic liquid crystals

<sup>2</sup>TSP: temperature sensitive paints

<sup>3</sup>HSP: heat sensitive paints

Im Vergleich zur Rayleigh-Streuung basiert die Raman-Streuung auf der inelastischen Wechselwirkung von Photonen an Molekülen [9] und kann ebenfalls zur Thermometrie in der Gasphase eingesetzt werden. Die Streuquerschnitte sind jedoch um drei Größenordnungen kleiner als bei der Rayleigh-Streuung. Beide Methoden haben den Nachteil, dass aufgrund der Lichtstreuung an der Oberfläche, im wandnahen Bereich Messungen nur eingeschränkt möglich sind.

Neben der Rayleigh-Streuung kann auch die Laser-induzierte Fluoreszenz-Spektroskopie [40] zur Bestimmung zweidimensionaler Temperaturfelder der Gasphase eingesetzt werden. Diese Methode basiert auf einer resonanten Wechselwirkung zwischen Licht und Materie, deren Abhängigkeit von der Temperatur durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben wird. Zwar liegen die Wirkungsquerschnitte dieser Methoden um bis zu zehn Größenordnung über denen von Streuprozessen, quantitative Aussagen sind dennoch nur schwer möglich, da die strahlungslosen Transferprozesse die Fluoreszenz-Signalintensität erheblich verfälschen können.

Die kohärente anti-Stokes Raman-Spektroskopie (CARS) kann in Flammen nur punktwise eingesetzt werden, was allerdings die Bestimmung der relativen Lage des Messvolumens zur Wand deutlich vereinfacht. Diese Methode kennzeichnet sich durch die hohen Intensitäten des kohärenten Signals, der geringen Sensitivität gegenüber Streulicht an Oberflächen und gilt zudem als die genaueste Methode zur Gasphasenthermometrie in Verbrennungsumgebungen [48].

### 1.2.3. Messung von Kohlenmonoxid-Konzentrationen

Um neben Wand- und Gasphasentemperatur auch eine Information über die Vollständigkeit der wandnahen Verbrennung zu erhalten, wurde zusätzlich zur Temperatur die simultane Bestimmung der Kohlenmonoxid-Konzentration (CO) der Gasphase angestrebt. Bildung und Verbrauch dieser Spezies verlaufen vornehmlich in der Flammenfront, wodurch die räumlich aufgelöste Konzentrationsbestimmung auch einen Hinweis über die Position der Flammfront ermöglicht. Die Forderung nach einer simultanen Messung beruht auf der Absicht mit diesem System auch turbulente Flammen untersuchen zu können. Aus diesem Grunde entfallen alle nicht-spektroskopischen Methoden, da diese nicht über die geforderte zeitliche Auflösung verfügen.

Sowohl die Raman- [10] als auch die kohärente anti-Stokes Raman-Spektroskopie können zur CO-Konzentrationsmessung herangezogen werden. Der Nachteil der Raman-Spektroskopie geht auf die kleinen Raman-Streuquerschnitte zurück, die in Kombination mit geringen Konzentrationen nur sehr geringe Signalintensitäten erwarten lassen. Ferner liegt die Raman-Verschiebung von Stickstoff und CO sehr nahe beieinander, weshalb es zu einer gewissen Querempfindlichkeit seitens der Detektion kommt. Die Nachweisgrenze von CO liegt bei der CARS und bei der Raman-Spektroskopie bei ca. 1 % [113] und ist daher deutlich zu hoch. Kommen absorptions-spektroskopische Methoden wie die TDLAS<sup>4</sup> [33] zum Einsatz, so können noch Konzentrationen von bis zu 475 ppm [155]

---

<sup>4</sup>TDLAS tunable diode laser absorption spectroscopy

nachgewiesen werden, dieser Vorteil wird jedoch durch den Nachteil des Verlusts der räumlichen Auflösung kompensiert, da bei dieser Messtechnik das Signal über eine Linie integriert wird.

Erfolgt die Konzentrationsmessung mittels der laser-induzierten Fluoreszenz-Spektroskopie, so können CO-Konzentrationen von bis zu 0,1 ppm [141] bei guter räumlicher und hoher zeitlicher Auflösung gemessen werden. Aufgrund der resonanten Licht-Materie-Interaktion zeichnet sich diese Methode weiterhin durch eine hohe Selektivität aus. Ist die Temperatur am Messort bekannt, so ist die quantitative Bestimmung von CO-Konzentrationen in turbulenten Flammen im Einzelschuss möglich.

Diese Diskussion macht deutlich, weshalb zur Bestimmung der Oberflächentemperaturen die Methode der thermographischen Phosphore, zur Gasphasenthermometrie die CARS und zur CO-Konzentrationsmessung die laser-induzierte Fluoreszenz-Spektroskopie eingesetzt wird.

## 1.3. Motivation, Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Wandnahe Verbrennungsprozesse sind weit verbreitet und können sowohl in Haushaltsheizung als auch in zahlreichen industriellen Anwendungen beispielsweise zum Heizen von Metall- und Glasschmelzen gefunden werden. Aber auch in der Automobilbranche erlangt dieser Aspekt der Verbrennungsprozesse zusehends an Bedeutung, da Verbrennungsmotoren zur Effizienzsteigerung tendenziell immer kleiner werden wodurch der Wandeinfluss immer wichtiger wird. Kommt es bei einem solchen System aufgrund der starken Temperaturreduktion in Wandnähe zu lokalem Erliegen der Reaktion, so kann dies zu erhöhten Emissionen unverbrannter Kohlenwasserstoffe führen [10]. Um solch komplexe Prozesse verstehen und beschreiben zu können, sind sowohl strömungsmechanische als auch thermodynamische Aspekte zu berücksichtigen. Die hohe Komplexität dieser Prozesse ist letztlich ein Grund die zuvor beschriebenen Methoden kombinatorisch einzusetzen. Zahlreiche Übersichtsartikel [12, 13, 32, 153, 154] geben einen guten Einblick in den Bereich der Flamme-Wand-Interaktion, wobei experimentelle, analytische und numerische Aspekte diskutiert werden. Viele der Autoren erwähnen zusammenfassend, dass in diesem Bereich weiterer Forschungsbedarf besteht.

Ziele dieser Arbeit bestanden in der Bestimmung von Wand- und Gasphasentemperaturen, wodurch sich weiterhin auf spektroskopischem Wege Wärmestromdichten bestimmen lassen, sowie in der Bestimmung der Kohlenmonoxid-Konzentration in der Flamme und in unmittelbarer Wandnähe. Für diese Untersuchungen musste ein geeignetes Messobjekt aufgebaut werden, welches sich neben einer reduzierten Systemkomplexität und einem breiten Betriebsbereich auch durch eine gute optische Zugänglichkeit auszeichnet. Die Vorgehensweise bestand zunächst im Aufbau, der Weiterentwicklung und Anpassung der spektroskopischen Methoden, bevor diese umfassend charakterisiert wurden. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit sind quantitative Konzentrationsmessungen nur in Kombination mit einem genauen Temperaturmesssystem möglich. Daher wurde das CO-LIF-System mit dem CARS-System kombiniert.

Nach dieser Motivation und der Einführung in die mit der Spektroskopie in Wandnähe verbundenen Zusammenhänge und Herausforderungen, werden in Kapitel 2 die spektroskopischen Grundlagen zusammenfassend dargestellt. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels versucht die hohe Komplexität von Grenzschichten auf die wesentlichen Aspekte zu reduzieren, ohne dabei in die Details zu gehen. Aufbauend auf diesen Grundlagen werden in den Kapiteln 3, 4 und 5 die drei eingesetzten Messtechniken zur Bestimmung der Oberflächen- und Gasphasentemperatur sowie der CO-Konzentration erläutert. Der Aufbau dieser drei Kapitel ist weitestgehend identisch: Nach der Zusammenfassung der für die Messtechnik erforderlichen theoretischen Hintergründe, werden experimenteller Aufbau, Auswertung und Messergebnisse beschrieben und diskutiert. Anhand zweier Brenner werden in Kapitel 6 die Ergebnisse der kombinatorischen Messungen präsentiert. In Kapitel 7 werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammengefasst und ein umfassender Ausblick hinsichtlich Verbesserungspotential und neuen Anwendungsgebieten gegeben.

# Kapitel 2.

## Grundlagen

In diesem Kapitel werden alle erforderlichen Grundlagen zusammengefasst, die nötig sind, um sowohl die Eigenheiten als auch die Gemeinsamkeiten der benutzten laser-spektroskopischen Messtechniken verstehen zu können. Die hierbei ablaufenden quantenmechanischen Vorgänge werden zunächst phänomenologisch beschrieben, um dann später im Einzelnen genauer untersucht werden zu können.

Die Spektroskopie beschäftigt sich mit der Beschreibung der Wechselwirkung von Licht mit Materie mit dem Ziel entweder molekül- oder prozessspezifische Informationen, wie Temperaturen oder Konzentrationen, zu erhalten. Im ersten Abschnitt wird unter Zuhilfenahme der klassischen Beschreibungsweise ein Modell eingeführt, das unter gewissen Randbedingungen auch über seine eigentlichen Grenzen hinausreichende Effekte erklären kann. Aufgrund der Quantelung von Licht und Materie führt der zweite Abschnitt in die Grundlagen der quantenmechanischen Beschreibung der Licht-Materie-Interaktion ein. Es soll klar werden, wo die Grenzen der unterschiedlichen Beschreibungsweisen liegen und wann welche Beschreibungsweise angebracht ist.

Die weiteren Abschnitte beschäftigen sich mit nichtlinearen optischen Prozessen, der Thermometrie sowie ausgewählten Aspekten zur Beschreibung der Flamme-Wand-Interaktion.

### 2.1. Klassische Elektrodynamik

Ein äußeres oszillierendes elektrisches Feld kann die Elektronen eines Moleküls zunächst auslenken und schließlich ebenfalls zum Oszillieren bringen, wodurch diese wiederum elektromagnetische Strahlung aussenden können. Die Grundlage zur Beschreibung elektrodynamischer Phänomene liefern die Maxwellschen Gleichungen. Ohne deren Herleitung anzugeben, werden diese als Ausgangspunkt dienen. Detaillierte Herleitungen sind in [76] und [69] zu finden.

Entsprechend der klassischen Mechanik, so können auch in der klassischen Elektrodynamik alle Energie-Zustände von der Materie eingenommen werden. Das Licht wird als Welle mit Frequenz und Amplitude beschrieben und bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie wird der Begriff der Polarisierung eingeführt. Folgende zentrale Gleichung

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} \tag{2.1}$$

gibt diesen Zusammenhang wieder. Sie verknüpft das elektrische Feld  $E$  über die Suszeptibilität  $\chi$  und der Dielektrizitätskonstanten des Vakuums  $\varepsilon_0$  mit der Polarisierung  $P$ .

Diese makroskopische Beschreibung besagt, dass ein äußeres elektrisches Feld, das auf ein polarisierbares Medium wirkt, darin eine Polarisation, d.h. eine Ladungsverschiebung bewirkt.

Um ein schlüssiges Bild dessen, was bei einer solchen Interaktion geschieht, angeben zu können, werden im Folgenden die einzelnen Komponenten der Gleichung 2.1 hergeleitet und näher erläutert.

### 2.1.1. Licht als elektromagnetische Welle

Elektromagnetische Strahlung, von der das sichtbare Licht nur einen sehr kleinen Spektralbereich darstellt, kann als eine einfache harmonische Welle angesehen werden, die sich in einem homogenen Medium in gerader Weise ausbreitet. Sie kann gebrochen und reflektiert werden. Die differentielle Form der Maxwellschen Gleichungen bildet den Ausgangspunkt.

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{D} &= \rho & (2.2) \qquad \qquad \qquad \nabla \cdot \vec{B} &= 0 & (2.4) \\ \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} & (2.3) \qquad \qquad \qquad \nabla \times \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} & (2.5) \end{aligned}$$

Dabei ist die Nomenklatur wie folgt:  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$  beschreiben die elektrische und magnetische Feldstärke,  $\vec{D}$  und  $\vec{B}$  die dielektrische und magnetische Verschiebung.  $\rho$  bezeichnet die Ladungs- und  $\vec{j}$  die Stromdichte. Neben diesen Feldgleichungen werden zur Beschreibung der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie ferner die Materialgleichungen der Elektrodynamik benötigt.

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.6)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (2.7)$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (2.8)$$

Die Größen  $\mu_0$  und  $\varepsilon_0$  stehen für die Permeabilität (magnetische Feldkonstante) bzw. die Permittivität (elektrische Feldkonstante oder Dielektrizitätskonstante) des Vakuums, die über die Lichtgeschwindigkeit  $c$  miteinander im Zusammenhang

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \quad (2.9)$$

stehen.  $\sigma$  beschreibt die elektrische Leitfähigkeit des betrachteten Mediums,  $\vec{P}$  und  $\vec{M}$  dessen dielektrische und magnetische Polarisation.

Zur Beschreibung der Ausbreitung des elektrischen Feldes muss die Wellengleichung aufgestellt und gelöst werden. Hierzu wird (2.1) in (2.6) eingesetzt

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \\ &= \varepsilon_0 (1 + \chi^{(1)}) \vec{E} \\ &= \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}. \end{aligned} \quad (2.10)$$



Der Index (1) beschreibt die lineare Suszeptibilität und gibt an, dass bei der linearen Optik Beiträge von Termen höherer Ordnung vernachlässigt werden können. Bei  $\chi^{(1)}$  handelt es sich um einen Tensor zweiter Stufe. Bei der Umformung wurde die Definition  $\varepsilon_r = 1 + \chi^{(1)}$  verwendet. Weitere gerechtfertigte Vereinfachungen sind die Annahme, dass in den in dieser Arbeit betrachteten gasförmigen Medien keine freien Ladungsträger ( $\rho = 0$ ) vorliegen, keine Ströme fließen ( $\vec{j} = 0$ ) und keine Magnetisierung auftritt ( $\vec{M} = 0$ ) [48]. Werden unter Einbeziehung dieser Annahmen die Materialgleichungen (2.7) und (2.10) in Maxwell'schen Gleichungen (2.2)–(2.5) eingesetzt, so ergeben sich diese zu

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (2.11) \quad \nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (2.13)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (2.12) \quad \nabla \times \vec{H} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (2.14)$$

Durch das Bilden der Rotation von (2.12), erhält man unter Berücksichtigung der Vektoridentität  $\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$  und (2.11) folgenden Zusammenhang

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 (\nabla \times \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}) = \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{H}). \quad (2.15)$$

Unter Einbeziehung von (2.9), (2.14) und  $n = \sqrt{\varepsilon_r}$  erhält man schließlich die allgemeine lineare Wellengleichung:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.16)$$

Bei der Wellengleichung handelt es sich um eine lineare, partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung. Beschränkt man sich auf den Spezialfall einer ebenen, harmonischen, elektromagnetischen Welle, deren Feldgrößen sich nur in einer Raumrichtung (x-Achse) ausbreiten, so kann hierfür eine Lösung angegeben werden

$$E = E_0 e^{i(\omega t - kx)}. \quad (2.17)$$

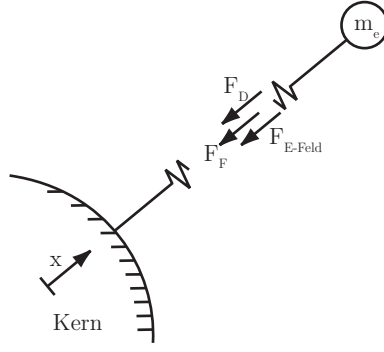
Dabei beschreibt  $E_0$  die Amplitude und  $k$  den Wellenvektor, welcher als das Verhältnis von Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  zur Lichtgeschwindigkeit  $c$  definiert ist [61].

### 2.1.2. Herleitung der Suszeptibilität

Die Suszeptibilität ist eine Materialeigenschaft, welche die Fähigkeit der elektrischen Polarisierung durch ein äußeres, elektrisches Feld beschreibt. Sie steht als zweiter Faktor in Gl. (2.1) und soll auf der Basis des Lorentz-Lorenz-Modells<sup>1</sup> hergeleitet werden. Ein äußeres elektrisches Feld sorgt bei einem elastisch gebundenen Elektron für eine Verschiebung, wodurch ein Dipolmoment erzeugt wird. Der sehr viel schwerere und somit trägere Kern kann dabei als ruhend angenommen werden. Stellt man in einem Koordinatensystem, dessen Ursprung im Kern liegt, die Bewegungsgleichung für das Elektron auf, so erhält man

$$F = m\ddot{x} = -fx - eE_0 e^{i\omega t} - 2\gamma m\dot{x}. \quad (2.18)$$

<sup>1</sup>H. A. Lorentz, dänischer Physiker und L. V. Lorenz, dänischer Mathematiker



**Abbildung 2.1.:** Vereinfachtes, mechanisches Modell zum Lorentz-Lorenz-Modell

Es handelt sich dabei um die aus der Mechanik bekannte erzwungene, gedämpfte Schwingung eines Einmassenschwingers. Hierbei beschreibt  $f$  die Kraftkonstante,  $m$  die Masse und  $-e$  die Ladung des Elektrons.  $\gamma$  stellt in diesem Zusammenhang eine phänomenologische Dämpfungskonstante dar, die für die Linienbreite verantwortlich ist [142]. Die Anregung erfolgt durch ein monochromatisches Feld der Kreisfrequenz  $\omega$ .

Der erste Term stellt die rücktreibende Wirkung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern dar. Der Dämpfungsanteil berücksichtigt beispielsweise die bei Stößen mit anderen Molekülen verursachten Effekte.

Die stationäre Lösung des gedämpften harmonischen Oszillators hat die Form

$$x(t) = x_0 e^{i\omega t} \quad (2.19)$$

wobei  $x_0$  die Amplitude der stationären Lösung darstellt. Setzt man diesen Ansatz in die Bewegungsgleichung (2.18) ein, so erhält man

$$-m\omega^2 x_0 = -f x_0 - 2i\gamma\omega x_0 - eE_0. \quad (2.20)$$

Definiert man die Resonanzfrequenz als

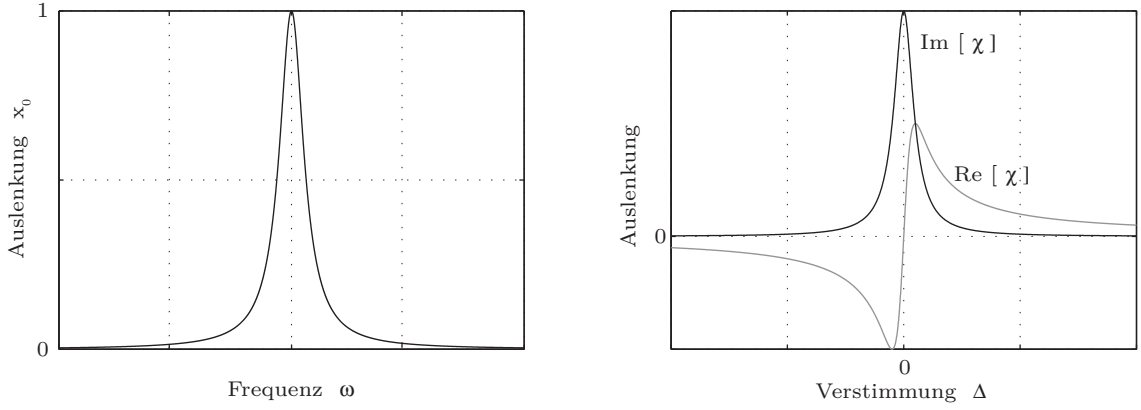
$$\omega_0 = \sqrt{\frac{f}{m}} \quad (2.21)$$

so ergibt sich für die Amplitude

$$x_0 = \frac{eE_0}{m} \frac{1}{\omega^2 - \omega_0^2 - 2i\gamma\omega}. \quad (2.22)$$

Abb. 2.2 zeigt den für viele praktische Anwendungen interessanten Fall geringer Dämpfung ( $\gamma \ll \omega_0$ ). Im Falle der Resonanz ( $\omega \rightarrow \omega_0$ ) wird das System bei seiner Eigenfrequenz angeregt, wodurch es zu der charakteristischen Ausprägung der Auslenkung kommt.

Beschränkt man sich in dieser Diskussion auf den Bereich von  $\omega$  um die Resonanzfrequenz  $\omega_0$ , so kann man unter Einführung der Verstimmung  $\Delta$  die Frequenz  $\omega$  durch  $\omega = \omega_0 + \Delta$  in Gl. (2.22) ersetzen.



**Abbildung 2.2.:** Auslenkung eines schwach gedämpften Systems im Falle einer resonanten Anregung ( $\omega \rightarrow \omega_0$ ). Rechts: Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität als Funktion der Verstimmung  $\Delta$ .

$$x_0 = \frac{eE_0}{m} \frac{1}{(\omega_0 + \Delta)^2 - \omega_0^2 - 2i\gamma(\omega_0 + \Delta)} \quad (2.23)$$

Führt man weiterhin die Näherungen:  $\omega_0 \gg \Delta$  und  $\omega_0 \gg \gamma$  ein und vernachlässigt Terme mit  $\Delta^2$  oder  $\Delta\gamma$ , so erhält man für die stationäre Amplitude

$$x_0 = \frac{eE_0}{2m\omega_0} \frac{1}{\Delta - i\gamma} = \frac{eE_0}{2m\omega_0} \frac{\Delta + i\gamma}{\Delta^2 + \gamma^2}. \quad (2.24)$$

Im Falle von Resonanz ist der Energieübertrag und somit die Auslenkung am größten.

In einer mikroskopischen Beschreibungsweise drückt die Beziehung  $\mu_e = -ex_0$  aus, dass durch die Auslenkung des Elektrons um den Betrag  $x_0$  in der Materie ein Dipolmoment  $\mu_e$  entsteht. Beim Übergang zur makroskopischen Betrachtungsweise durch Summation über  $N$  Elektronen kann Gl. (2.1) auch ausgedrückt werden als

$$P_\omega = \varepsilon_0 \chi E_\omega = -Nex_0. \quad (2.25)$$

Das Einsetzen von Gl. (2.24) in diese Beziehung führt zu einem Ausdruck für die Suszeptibilität

$$\chi = -\frac{Nex_0}{\varepsilon_0 E_\omega} \quad (2.26)$$

und somit zu

$$\chi = -\frac{ne^2}{2m\varepsilon_0\omega_0} \frac{\Delta + i\gamma}{\Delta^2 + \gamma^2}. \quad (2.27)$$

Abb. (2.2) zeigt den Verlauf von Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität über der Verstimmung  $\Delta$ . Die Linienform des Imaginärteils nennt man Lorentz-Form [139]. Mittels dieser Aufspaltung kann nun die Suszeptibilität von Gl. (2.27) umgeschrieben werden: Aus dem Realteil lässt sich der Brechungsindex  $n$

$$n = 1 + \frac{1}{2}Re[\chi] = 1 - \frac{Ne^2}{4m\varepsilon_0\omega_0} \frac{\Delta}{\Delta^2 + \gamma^2} \quad (2.28)$$

und aus dem Imaginärteil der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  ableiten

$$\alpha = -\frac{\omega}{2c}Im[\chi] = \frac{Ne^2}{4cm\varepsilon_0} \frac{\gamma}{\Delta^2 + \gamma^2}. \quad (2.29)$$

Das Hauptresultat der Lorentz-Lorenz-Theorie der Dispersion ist das Erstellen des Zusammenhangs zwischen  $\chi$ ,  $\alpha$  und  $n$ , wobei die Größen  $\alpha$  und  $n$  letztlich nichts anderes als die zentralen Eigenschaften der Polarisierung charakterisieren [61].

Die Diskussion des klassischen Lorentz-Lorenz-Modells zeigt, dass die Absorption und die Dispersion aus dem oszillierenden elektrischen Dipolmoment berechnet werden können. Nach der Herleitung des elektrischen Feldes und der Suszeptibilität sollen diese Größen nun in Gl. (2.1) eingefügt und erneut diskutiert werden.

### 2.1.3. Polarisation der Materie

Die in Gl. (2.1) eingeführte Beziehung für die Polarisation

$$\vec{P} = \chi\varepsilon_0\vec{E}$$

bildet die Grundlage aller Ansätze der linearen Optik, die das elektrische Feld  $\vec{E}$  linear mit der Polarisation  $\vec{P}$  verknüpft. Wie in dem Modell des Lorentz-Lorenz-Modells skizziert, übt das elektrische Feld eine oszillierende Kraft auf die Moleküle aus, sodass deren Elektronen mit der Frequenz des einfallenden Lichts zu oszillieren beginnen und somit ein oszillierender Dipol entsteht. Wie in Abschnitt 2.1.2 gezeigt, gelangt man durch Summation über alle mikroskopischen Dipolmomente zur Polarisation  $\vec{P}$ , die somit eine makroskopische Größe darstellt.

Die Suszeptibilität wurde als Proportionalitätskonstante in dieser Gleichung eingefügt, um das Maß der Auslenkbarkeit der Elektronen, und somit die Polarisierbarkeit der Materie, beschreiben zu können. Sie ist eine frequenzabhängige, komplexe Zahl, die mittels ihres Real- und Imaginärteils die Dispersion und die Absorption in Beziehung zur Polarisation bringt. Durchläuft man durch Frequenzvariation des äußeren elektrischen Feldes eine Absorptionslinie des Mediums, so erscheint diese als Resonanz der Polarisation. Die in Abschnitt 2.1.2 gezeigte Herleitung mittels klassischer Beschreibungsweise, schränkt die Anwendbarkeit des Lorentz-Lorenz-Modells zunächst auf kontinuierliche, makroskopische Systeme ein. Die gerechtfertigte Erweiterung dieses Modells auf quantisierte Systeme wird in den nachfolgenden Kapiteln skizziert.

Die Permittivität oder Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  gibt ein Maß für die Durchlässigkeit eines Materials für elektrische Felder an. Die Permittivität  $\varepsilon$  ist definiert als das Produkt von Permittivität des Vakuums  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} F/m$  und der relativen Permittivität  $\varepsilon_r$  eines Materials.

## 2.2. Quantenmechanik

Die zuvor eingeführte klassische Beschreibung der Licht-Materie-Interaktion liefert zwar ein verständliches Bild, bei genauerer Betrachtung ist dieses jedoch nur beschränkt richtig, da sowohl das Licht als auch die Materie quantisiert, d. h. nicht in kontinuierlichen Zuständen, vorliegt. Die Theorie zu diesem diskreten Verhalten liefert die Quantenmechanik, wobei ein Zustand immer durch eine Wellenfunktion definiert ist. Die Begriffe Zustand und Wellenfunktion sind in diesem Kontext gleichbedeutend. Eine Wellenfunktion ist eine mathematische Funktion zur Beschreibung des beobachteten Systems; handelt es sich dabei beispielsweise um ein Elektron, so ist das Koordinatensystem entsprechend dieses Elektrons zu wählen. Diese erhält man durch das Lösen der Schrödinger Gleichung unter den gegebenen Randbedingungen, wobei die Wellenfunktion selbst keiner physikalischen Größe zuzuordnen ist. Durch das Bilden des Betragsquadrats erhält man aus ihr die Wahrscheinlichkeit, ein System an einem Ort zu finden.

Neben den berechenbaren Wahrscheinlichkeiten der Aufenthaltsorte liefert die Quantenmechanik auch die Theorie zur Beschreibung von Übergängen zwischen zwei Energieniveaus, wobei im Falle eines Übergangs von höherem zu niedrigerem Zustand ein Strahlungsquant abgegeben werden kann, dessen Energie von der zuvor überbrückten Energiedifferenz abhängt.

### 2.2.1. Lichtquant

Plancks Arbeiten über das Emissionsspektrum des schwarzen Körpers führten ihn zu der Vorstellung einer quantifizierten Energieverteilung der Strahlung und er führte, um gewisse Beobachtungen, die von der klassischen Physik nicht mehr erklärt werden konnten, im Jahre 1900 das später nach ihm benannte Plancksche Wirkungsquantum  $h$  ein.

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (2.30)$$

Die Energie  $E$  eines Lichtteilchens bzw. Photons hängt somit neben seiner Frequenz  $\nu$  noch von dem Wirkungsquantum  $h = 2\pi\hbar = 6.626 \cdot 10^{-34} Js$  ab. Somit fand eine Abgrenzung zur klassischen Beschreibung des Lichts statt, die es als elektromagnetische Welle mit kontinuierlich verteilter Lichtenergie beschreibt. Die auf den Maxwell'schen Gleichungen basierende Elektrodynamik war zwar in der Lage Interferenz, Beugung und Brechung zu beschreiben, aber nicht solche Verhaltensweisen wie den photoelektrischen Effekt. Da den Photonen aber beide Eigenschaften nachgewiesen werden konnten, wurde durch das Konzept des Welle-Teilchen-Dualismus diese klare Trennung aufgehoben.

### 2.2.2. Materie und Schrödinger Gleichung

Die Energieniveaus eines jeden quantenmechanischen Systems und somit auch für jedes Atom oder Molekül, kann durch das Lösen der zeitunabhängigen Schrödinger Gleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.31)$$

beschrieben werden.  $\hat{H}$  ist der Hamilton-Operator<sup>2</sup>,  $E$  die Energie des Gesamtsystems und  $\Psi$  die Wellenfunktion. Die Gesamtenergie eines aus mehreren Teilchen bestehenden Systems, wie beispielsweise Elektronen und Kern, kann als Summe von kinetischer und potentieller Energie ausgedrückt werden,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.32)$$

wobei  $\hat{T}$  dem Operator der kinetischen Energie der Teilchen und  $\hat{V}$  dem Operator der potentiellen Systemenergie entspricht.

Die stationäre Schrödinger Gleichung ist eine partielle Differentialgleichung, deren Lösungen unter Berücksichtigung der molekülspezifischen Randbedingungen nur für diskrete Energiewerte, die durch die Eigenwerte festgelegt sind, existieren. Jedem Eigenwert  $E_n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) ist eine Eigenfunktion  $\Psi_n$  zugeordnet. Die Gesamtheit aller Eigenwerte gibt alle erlaubten Energieniveaus des Moleküls wieder. Besitzen mehrere Eigenfunktionen die gleiche Energie, so spricht man von Entartung. Diese Energieniveaus können durch eine oder mehrere ganze Zahlen, den Quantenzahlen, beschrieben werden. Das Betragsquadrat der Eigenfunktion  $|\Psi_n|^2$  ist die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung eines Teilchens in einem System mit der Quantenzahl  $n$ .

Analytische Lösungen der Schrödinger Gleichung existieren nur für einfachste Systeme, wie beispielsweise das Wasserstoffatom. Um dennoch Lösungen für komplexere Moleküle zu erhalten, kann dem Separationsansatz von Born und Oppenheimer gefolgt werden. Dieser basiert auf der Beobachtung, dass sich das sehr viel leichtere und somit schnellere Elektron getrennt vom schwereren Kern beschreiben lässt. Die Bewegung des Kerns lässt sich für Moleküle weiterhin in einen Vibrations- und Rotationsanteil separieren. Für das betrachtete Molekül gelangt man somit zu drei Hauptbewegungen: die Orbitalbewegung und den Spin des Elektrons, die relative Vibration der Kerne zueinander und deren Rotation normal zur Kernachse. Dieser Separationsansatz führt zu einer weiteren Aufspaltung des Hamilton-Operators in einen elektronischen ( $\hat{H}_{\text{el}}$ ), einen vibratorischen ( $\hat{H}_{\text{v}}$ ) und einen rotatorischen Term ( $\hat{H}_{\text{r}}$ ):

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{v}} + \hat{H}_{\text{r}}. \quad (2.33)$$

Die Gesamtenergie  $E$  wird ebenfalls unterteilt in

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{v}} + E_{\text{r}} \quad (2.34)$$

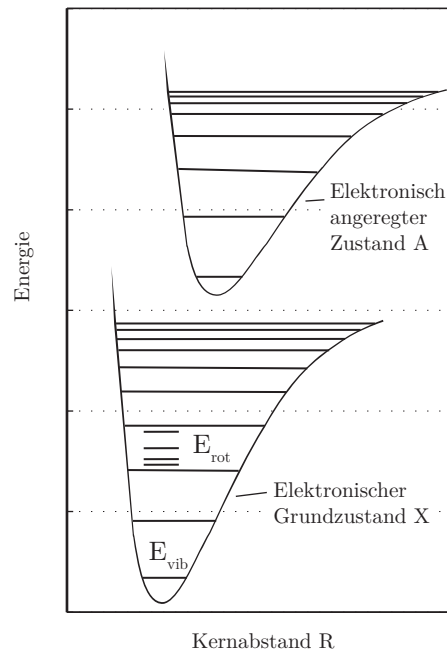
mit den Termen  $E_{\text{el}}$ ,  $E_{\text{v}}$  und  $E_{\text{r}}$  für elektronische-, Vibrations- und Rotationsenergie, von denen jeder von einer oder mehreren Quantenzahlen abhängt. Die Gesamt-Eigenfunktion ergibt sich letztlich zu

$$\Psi = \psi_{\text{el}} + \psi_{\text{v}} + \psi_{\text{r}} \quad (2.35)$$

Das durch die Born-Oppenheimer-Approximation entstehende Bild ist jedoch nicht vollkommen richtig, denn in einem zweiatomigen Molekül ist die magnetische Kopplung des

---

<sup>2</sup>Der Hamilton-Operator angewendet auf die Wellenfunktion  $\Psi$ :  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t) \Psi(x,t)$  darin stehen  $m$  steht für die Masse und  $V$  für die potentieller Energie. Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass Operatoren in dieser Arbeit mit Dach gekennzeichnet sind.



**Abbildung 2.3.:** Energieniveauschema eines zweiatomigen Moleküls. Beide elektronischen Zustände sind in Vibrationsenergieniveaus unterteilt. Rotatorische Niveaus nur angedeutet.

Elektronenorbitals, des Elektronenspins und die Rotation des Moleküls nicht komplett getrennt und führen somit zu einer überlagerten Feinstruktur. Diese sorgt für eine Aufspaltung der Energieniveaus, welche ansonsten entartet wären.

Die Schrödinger Gleichung ist somit in der Lage den Aufbau der Materie und die damit verbundene Aufteilung in elektronische, vibratorische und rotatorische Energieniveaus zu beschreiben [18].

### 2.2.2.1. Elektronische Energieniveaus

Elektronische Zustände von Atomen und Molekülen sind quantenmechanisch erlaubte stationäre Zustände der Elektronen im Coulomb-Potential von Kern und Elektronen. Die Übergänge zwischen solchen Zuständen laufen oftmals im sichtbaren und im ultravioletten Spektralbereich ab. Fasst man für ein zweiatomiges Molekül die anziehenden und abstoßenden Kräfte zusammen, so können diese mittels eines Morse-Potentials dargestellt werden. Trägt man der Tatsache Rechnung, dass es bei sehr großen Kernabständen zur Dissoziation realer Moleküle kommt, so gelangt man schließlich zu dem anharmonischen Verlauf der potentiellen Energie (Abb. 2.3).

Abb. 2.3 zeigt das Energieniveau-Schema eines zweiatomigen Moleküls im Konfigurationskoordinaten-Modell, bei dem die potentielle Energie über dem Kernabstand aufgetragen ist. Die Potentiale repräsentieren die elektronischen Energieniveaus. Diese lassen sich, wie in Abb. 2.3 gezeigt, weiter in Vibrations- mit ihren Rotations-Energieniveaus unterteilen.

### 2.2.2.2. Vibrationsenergieniveaus

Durch thermische Bewegungen finden zwischen Molekülen immer wieder Stöße statt, durch welche verschiedene Schwingungen der Moleküle angeregt werden. Gehen diese Änderungen des Schwingungszustandes mit einer Änderung des elektrischen Dipols einher, so kann es dabei ebenfalls zur Aussendung elektromagnetischer Strahlung kommen [72]. Zur Berechnung dieser Vibrationsenergieniveaus  $E_v$  unter Berücksichtigung der durch das Morse-Potential gegebenen Anharmonizität kann folgende Gleichung benutzt werden.

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 - x(v + \frac{1}{2})^2\hbar\omega_0 + y(v + \frac{1}{2})^3\hbar\omega_0 + \dots \quad (2.36)$$

Der erste Term repräsentiert den harmonischen Anteil der Molekülvibration, die durch einen quantenmechanischen Oszillator beschrieben werden kann. Die nachfolgenden Terme höherer Ordnung werden als Korrekturterme bezeichnet und beschreiben mit den Korrekturfaktoren  $x$ ,  $y$ , usw. die Anharmonizität des Potentials. Es stehen  $\hbar$  für das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum,  $v$  für die Vibrationsquantenzahl ( $v \in [0, \infty]$ ) und  $\omega_0$  für die Vibrationsfrequenz.

### 2.2.2.3. Rotationsenergieniveaus

Ein weiterer Molekülfreiheitsgrad besteht in der Rotation des Moleküls normal zu seiner Kernachse. Die sich hieraus ergebenden diskreten Rotationsniveaus  $E_v$  hängen von der Rotationsquantenzahl  $J$  ab und werden unter Einbeziehung der Zentrifugaldehnung mittels

$$E_r = hcBJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + \dots \quad (2.37)$$

berechnet. Die Rotationskonstante  $B = \frac{h}{8\pi^2cI}$  beinhaltet das Massenträgheitsmoment des Moleküls  $I = \mu r^2$ ,  $\mu$  steht dabei für die reduzierte Masse. Das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  und die Lichtgeschwindigkeit  $c$  finden dabei Berücksichtigung.

Durch einen Vergleich der Größenordnungen der Aufspaltung der Energien wird deutlich, welche Übergänge bei welchen Frequenzen bzw. Energien ablaufen, bzw. welche Energien benötigt werden, um die entsprechenden Übergänge zu realisieren.

**Elektronische Energieniveaus**  $20.000 \text{ cm}^{-1}$ , entspr. bei 532 nm einigen hundert nm

**Vibrations-Energieniveaus**  $1.000 \text{ cm}^{-1}$ , entspr. bei 532 nm weniger als 100 nm

**Rotations-Energieniveaus**  $10 \text{ cm}^{-1}$ , entspr. bei 532 nm weniger als 1 nm

### 2.2.3. Licht-Materie-Wechselwirkung

Jegliche spektroskopische Diagnostik basiert auf der Interaktion von elektromagnetischer Strahlung und der zu untersuchenden Materie, wobei resonante Prozesse wie stimulierte Absorption und Emission eine wesentliche Rolle einnehmen. Viele dieser Prozesse konnten erst durch die Einführung der Quantenmechanik beschrieben werden. Die durch das Lösen



der Schrödinger Gleichung erhaltene Wellenfunktion bildet den Ausgangspunkt zur Beschreibung der Licht-Materie-Wechselwirkung. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein System in einen anderen Zustand überführt wird, kann mittels des Übergangsmoments  $R$

$$R = \int \psi'^* \mu \psi'' d\tau \quad (2.38)$$

ausgedrückt werden. Hierbei steht  $\psi'^*$  für die konjugiert komplexe Wellenfunktion des Endzustandes,  $\psi''$  für die Wellenfunktion des Ausgangszustandes,  $\tau$  für die Koordinate und  $\mu$  für das Übergangsdipolmoment. Eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit drückt sich durch große Übergangsmomente aus. In diesen Fällen spricht man von erlaubten Übergängen, von verbotenen hingegen, wenn das Übergangsmoment sehr klein oder gleich null ist.

Basierend auf diesen Übergangsmomenten können Auswahlregeln für die verschiedenen Übergänge (rotatorische, vibratorische, elektronische), die die Änderung der Quantenzahlen beschreiben, abgeleitet werden. Rotationsübergänge, die mit einer Änderung der Rotationsquantenzahl um  $\Delta J = -2, -1, 0, +1, +2$  einhergehen, werden in ihrer Gesamtheit als Übergänge von O-, P-, Q-, R- und S-Zweig bezeichnet.

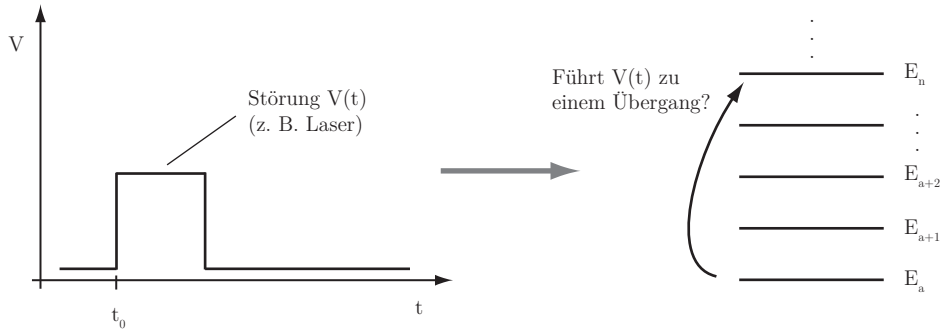
### 2.2.3.1. Franck-Condon-Prinzip

Die Born-Oppenheimer-Approximation der Aufspaltung der Wellenfunktion in einen elektronischen und vibratorischen Teil bildet eine der zentralen Annahmen des Franck-Condon-Prinzips. Die andere geht davon aus, dass sich der elektronische Übergang so schnell vollzieht, dass die relative Bewegung der Kerne zueinander während des Übergangs vernachlässigt werden kann. Dieses Prinzip beschreibt die Stärke unterschiedlicher vibronischer, d.h. vibratorischer und elektronischer, Übergänge. Es besagt, dass elektronische Übergänge umso wahrscheinlicher werden, je besser die Vibrations-Wellenfunktionen von Grund- und angeregtem Zustand überlappen. Unter Kenntnis der Franck-Condon-Faktoren lässt sich somit die Vielzahl der von der Quantenmechanik erlaubten Übergänge auf die, für die Spektroskopie wichtigsten Übergänge, reduzieren.

Neben der Einführung des Franck-Condon-Prinzips zur Reduktion des Komplexitätsgrades einer rein quantenmechanischen Vorgehensweise wird an dieser Stelle noch die semiklassische Beschreibungsweise, in der das äußere elektrische Feld klassisch und die Materie rein quantenmechanisch beschrieben wird, eingeführt. Ziel ist das Erstellen eines physikalisch korrekten Analogons zur leicht verständlichen Beschreibungsweise des Lorentz-Lorenz-Modells aus Abschnitt 2.1.2.

### 2.2.3.2. Herleitung der Suszeptibilität

Die zeitabhängige Störungstheorie der Quantenmechanik beschreibt alle Wechselwirkungsprozesse von elektromagnetischer Strahlung und Materie. Dabei werden die Wellenfunktionen der Zustände mit den entsprechenden Operatoren verknüpft und in der Schrödinger Gleichung gelöst. Dieser nicht in aller Vollständigkeit hier skizzierte Ansatz führt zu einem dem Lorentz-Oszillator der klassischen Mechanik ähnlichen Ergebnis. Als Resultat



**Abbildung 2.4.:** Zeitabhängige Störung eines quantenmechanischen Systems  $V(t)$  durch ein äußeres elektrisches Feld, wie beispielsweise einen Laser, kann eine Zustandsänderung herbeiführen.

dieser Überlegungen soll gezeigt werden, dass obwohl die Materie quantisiert vorliegt, das leicht verständliche Bild des klassischen Oszillators herangezogen werden kann, um quantenmechanische Wechselwirkungen zu beschreiben. Genau genommen handelt es sich bei der folgenden Herleitung um eine semiklassische Beschreibungsweise, d. h. dass das Licht klassisch und die Materie quantenmechanisch beschrieben wird.

Wie in Abschnitt 2.2.2 gezeigt, beschreiben die Lösungen der zeitabhängigen Schrödinger Gleichung (Gl. 2.31), die Wellenfunktionen  $\Psi(\vec{r}, t)$ , alle Eigenschaften eines atomaren oder molekularen Systems [21]. In dem hier betrachteten Fall wird der Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (2.39)$$

als Summe des Hamilton-Operators des freien ungestörten Atoms  $\hat{H}_0$  und dem Operator der Wechselwirkung  $\hat{V}(t)$  des Atoms mit dem elektromagnetischen Feld beschrieben (siehe Abb. 2.4). Der Hamilton-Operator der Wechselwirkung ist

$$\hat{V}(t) = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{E}(t), \quad (2.40)$$

wobei  $\hat{\vec{\mu}} = -e\vec{r}(t)$  der Momentenoperator des elektrischen Dipols,  $-e$  die Ladung des Elektrons ist. Das zeitabhängige elektrische Feld, welches in diesem Fall die Störung repräsentiert, kann als diskrete Summe von Frequenzen geschrieben werden

$$\vec{E}(t) = \sum_{\mathbf{p}} \vec{E}(\omega_{\mathbf{p}}) e^{-i\omega_{\mathbf{p}} t}. \quad (2.41)$$

Die vollständige Lösung des Problems der zeitabhängigen Störung kann in [21] eingesehen werden. An dieser Stelle seien nur die wichtigsten Schritte der Herleitung der Suszeptibilität angeführt. Diese kann in drei Hauptschritte unterteilt werden.

1. Unter der Annahme eines ungestörten Atoms lässt sich der zeitabhängige Hamilton-Operator  $\hat{H}$  durch den zeitunabhängigen  $\hat{H}_0$  ersetzen. Hierdurch kann die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung Gl. (2.31) in eine stationäre Gleichung überführt werden. Ihre Lösungen sind dann ebenfalls stationär.

2. Für den allgemeinen Fall der Störung eines Atoms durch ein äußeres elektrisches Feld, kann Gl. (2.31) nicht exakt gelöst werden. Um dennoch zu einer Lösung zu kommen, wird ein Ansatz der Störungstheorie gemacht, der den Hamilton-Operator durch eine Summe von ungestörtem und gestörtem Anteil gemäß

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t) \quad (2.42)$$

ersetzt. Der Parameter  $\lambda$  variiert hierbei kontinuierlich zwischen null und eins und repräsentiert die Stärke der Interaktion. Der Ausdruck  $\lambda = 1$  beschreibt hierbei die aktuelle physikalische Situation. Dann wird eine Lösung der Schrödinger Gleichung, in der Form einer Potenzreihenentwicklung um  $\lambda$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi^{(0)}(\vec{r}, t) + \lambda^{(1)}\Psi^{(1)}(\vec{r}, t) + \lambda^{(2)}\Psi^{(2)}(\vec{r}, t) + \dots \quad (2.43)$$

gesucht. Ein sukzessives Einsetzen eines jeden einzelnen Terms in die Schrödinger Gleichung führt zu einem Gleichungssystem  $N$ -ter Ordnung, wobei die erste dieser Gleichungen wieder die ungestörte Schrödinger Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \Psi^{(0)} \quad (2.44)$$

mit der stationären Lösung

$$\Psi^{(0)}(\vec{r}, t) = \phi_g(\vec{r}) e^{iE_g t/\hbar}. \quad (2.45)$$

darstellt. Der Index  $g$  soll hierbei andeuten, dass sich das System kurz vor der Störung im Grundzustand befand.  $\phi$  ist die räumlich abhängige Wellenfunktion. Alle weiteren sich durch den Ansatz von Gl. (2.43) ergebenden Gleichungen

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^{(N)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \Psi^{(N)} + \hat{V} \Psi^{(N-1)}, \quad N = 1, 2, 3, \dots \quad (2.46)$$

können dann ebenfalls gelöst werden. Mit Verweis auf die entsprechende Literatur [21] seien nachfolgende Herleitungsschritte übersprungen.

3. Ausgehend von dem aus der Störungstheorie hergeleiteten Ausdruck für die Wellenfunktion  $\Psi$  kann nun mittels der Beziehung von Gl. (2.1) ein Ausdruck für die lineare Suszeptibilität hergeleitet werden.

$$\chi^{(1)} \simeq \frac{Ne^2}{m} \sum_n f_{na} \left[ \frac{1}{\omega_{na}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_{na}} \right] \quad (2.47)$$

Der quantenmechanische Ausdruck  $f_{na}$  steht für die Oszillatorenstärke des Übergangs von  $a \rightarrow n$  und ist definiert als

$$f_{na} = \frac{2m\omega_{na}|\vec{\mu}_{na}|^2}{3\hbar e^2}, \quad (2.48)$$

wobei  $\mu_{na}$  für das Dipolübergangsmoment von  $a \rightarrow n$  steht. Das Summenzeichen spiegelt die Tatsache wider, dass aufgrund der Vielzahl möglicher Energiezustände von Atomen oder Molekülen nicht nur eine, sondern viele Eigenfrequenzen existieren, bei denen Absorption auftreten kann. Die Oszillatorenstärke<sup>3</sup>  $f_{na}$  repräsentiert somit den quantenmechanisch herleitbaren Ausdruck für eine Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen. Diese kann auch experimentell bestimmt werden. Einer jeden Resonanzfrequenz kann eine dimensionslose Zahl zugeordnet werden, die in der Resonanz den Wert eins annimmt. Die Vorstellung, dass  $N$  Atome auf dem Übergang  $E_a \rightarrow E_n$  genauso stark absorbieren wie  $Nf_{na}$  klassische Oszillatoren, verknüpft nochmals die klassische mit der Quantenmechanik. Ausgehend von Gl. (2.47) können aus der Suszeptibilität in analoger Weise zu Abschnitt 2.1.2 nun Dispersion und Absorptionskoeffizient angegeben werden. Es ist somit möglich den Absorptionskoeffizienten des klassischen Oszillators quantenmechanisch herzuleiten [42]. Die Größe des Absorptionskoeffizienten (Gl. 2.29) hängt von der Art des Moleküls, der Struktur und der Symmetrie der Zustände ab, zwischen denen, beispielsweise bei einer Absorption, ein Übergang stattfindet.

Diese auf quantenmechanischen Überlegungen basierende Herleitung führt somit zum gleichen Ergebnis wie die klassische Herleitung. Für die in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellten Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie kann somit mit dem klassischen Lorentzchen-Oszillatormodell gearbeitet werden, obwohl man es mit quantisierten Zuständen zu tun hat.

## 2.3. Elementare Prozesse der Licht-Materie-Interaktion

In der Spektroskopie spielen drei resonante Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie eine übergeordnete Rolle, diese sind die induzierte Absorption, die stimulierte Emission und die spontane Emission.

Sie werden als resonant bezeichnet, da die Energie des wechselwirkenden Photons  $h\nu$  mit der Energiedifferenz  $E_2 - E_1$  des Übergangs übereinstimmt. Wie in Abb. 2.5 gezeigt, werden diese Prozesse in einem Zwei-Niveau-System beschrieben.

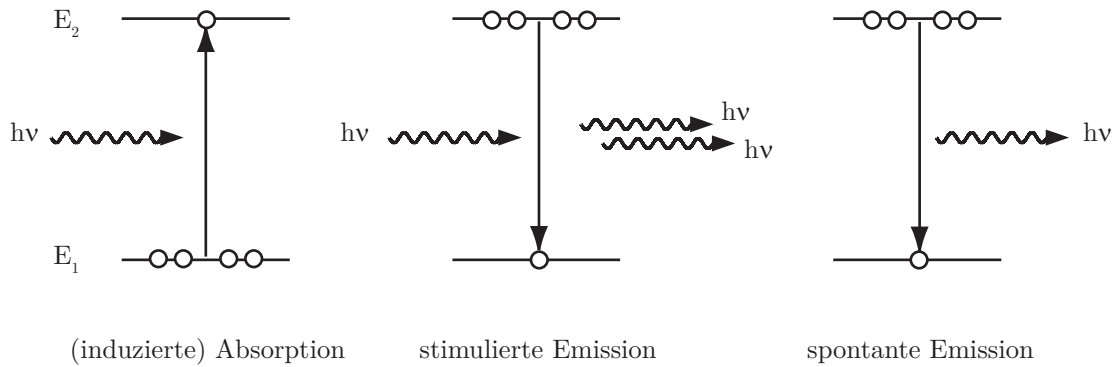
### 2.3.1. Absorption

Wechselwirkt ein sich im Grundzustand befindendes System resonant mit einem Photon, so wird dieses mit gewisser Wahrscheinlichkeit absorbiert und überführt das quantenmechanische System in einen angeregten Zustand. Das Photon wird dabei vernichtet. Handelt es sich bei dem einfallenden Feld beispielsweise um einen Laserstrahl, so wird dessen durch Absorption hervorgerufene Abschwächung durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben.

Liegt das Absorptionsmedium gasförmig vor, so sind die Molekülabstände so groß, dass die Annahme der vernachlässigbar kleinen Molekülinteraktion gerechtfertigt ist und daher

---

<sup>3</sup>Synonym zur Oszillatorenstärke wird  $f_{na}$  oftmals als Übergangswahrscheinlichkeit bezeichnet [145].



**Abbildung 2.5.:** Resonante Wechselwirkungen zwischen Photonen der Energie  $h\nu$  und Materie. Induzierte Absorption, stimulierte Emission und spontane Emission.

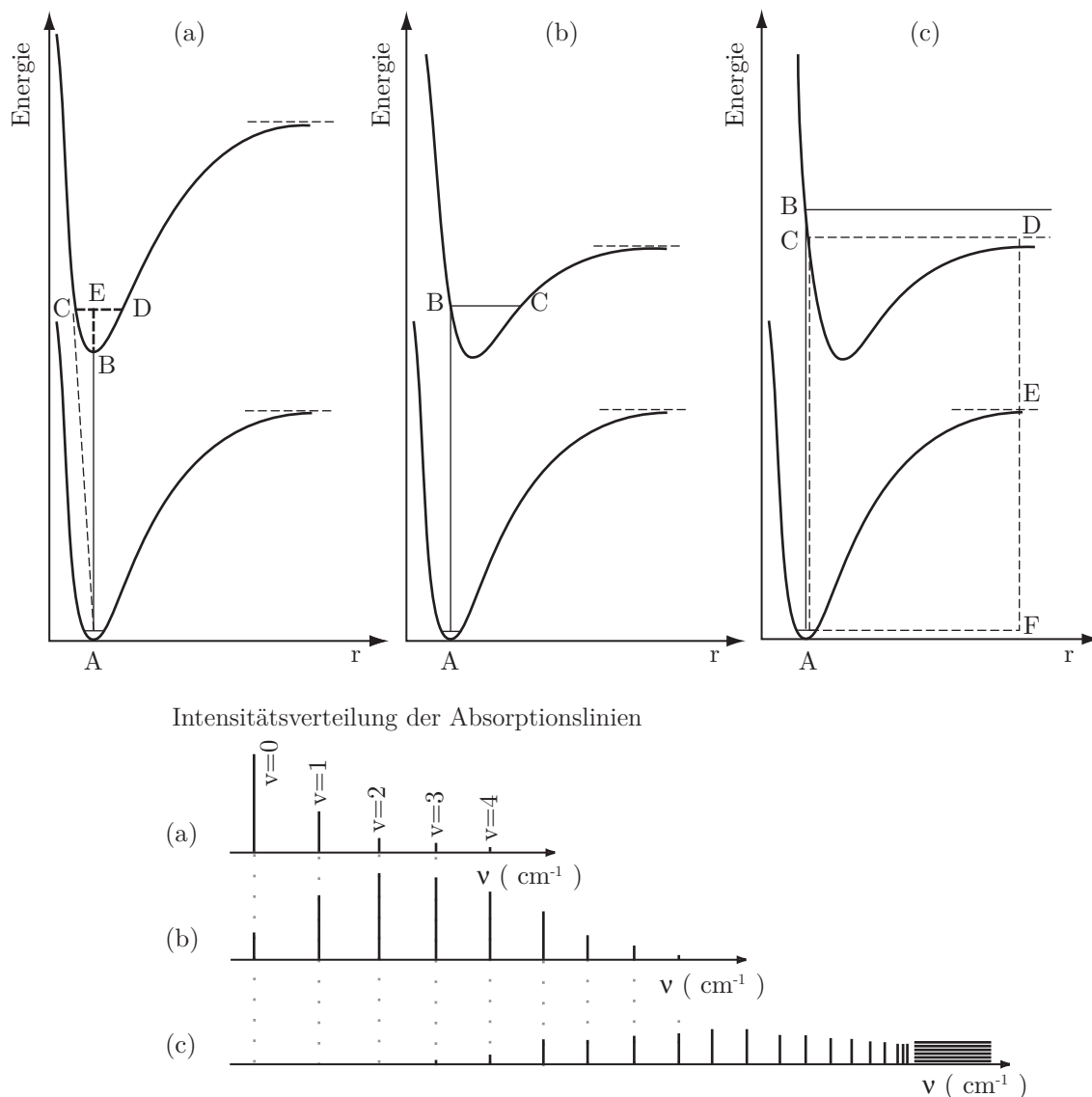
kein Energieaustausch zwischen ihnen stattfindet. Die Emissions- und Absorptionsspektren bestehen daher aus scharfen Linien, deren Linienbreiten nur durch den Dopplereffekt, der auf der Molekülbewegung beruht, verbreitert werden können. Durch Druckerhöhung in einem solchen System steigt die Kollisionsrate und somit auch die intermolekulare Wechselwirkung, die durch Druck- oder Stoßverbreiterung zu einer Verbreiterung der Spektrallinien führt. Diese Eigenschaft kann schon bei sehr kleinen Drücken beobachtet werden. Durch fortschreitende Druckerhöhung und der damit einhergehenden Verbreiterung können benachbarte Linien so stark aufweiten, dass man ein kontinuierliches Spektrum ohne jegliche bemerkenswerte Struktur erhält. Dies ist normalerweise bei flüssigen oder festen Stoffen der Fall.

Gemäß der Herleitung der Suszeptibilität (Abschnitt 2.1.2) ist die Absorption und somit der Absorptionskoeffizient  $\alpha = \text{Im}[\chi]$  umso größer, je kleiner die Energiedifferenz der Photonenenergie und die Energiedifferenz der Energieniveaus ist.

Zur Beschreibung der mit der Absorption verbundenen Prozesse kann das Konfigurationskoordinaten-Modell herangezogen werden. Entsprechen die Kernabstände des Grund- und des elektronisch angeregten Zustandes einander, so ergibt sich der in Abb. 2.6 (a) dargestellte Fall der übereinander liegenden Potentialkurven-Minima. In der nachfolgenden Betrachtung wird davon ausgegangen, dass sich das Molekül auf dem untersten Vibrationsenergieniveau befindet, weshalb sich im Grundzustand der Aufenthaltsort des Moleküls gemäß der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion in der Mitte der Potentialkurve befindet. Gemäß des Franck-Condon-Prinzips ist der mit einer Absorption verbundene Übergang zwischen diesen Minima (0-0 Bande<sup>4</sup>) erlaubt und daher sehr wahrscheinlich. Der Übergang in höhere Vibrationsenergieniveaus (CD) ist nur möglich, wenn sich im Moment des Übergangs die Position (AC) oder die Geschwindigkeit (AE) oder beide merklich ändern. Am Punkt E hätte das Molekül zusätzlich gewisse kinetische Energie, die nur an den Wendepunkten C und D verschwindet. Solche Übergänge in größere Vibrationsenergieniveaus sind verboten oder zumindest sehr unwahrscheinlich, wodurch sich das in Abb. 2.6 (a) gezeigte Absorptionsspektrum ergibt. Atmosphärischer Sauerstoff besitzt im roten Spektralbereich ein solches Absorptionsspektrum.

<sup>4</sup>0-0 Bande steht in diesem Zusammenhang für einen elektronischen Übergang bei gleichbleibender Vibrationsquantenzahl.

In Abb. 2.6 (b) sind zwei Potentialkurven dargestellt, bei denen das Minimum des angeregten Zustands leicht gegenüber dem Grundzustand zu größeren Kernabständen verschoben ist. Dadurch ist die 0-0 Bande nicht mehr die wahrscheinlichste, da sich in diesem Falle der Kernabstand während des Übergangs leicht ändern muss. Der wahrscheinlichste Übergang ist der von A nach B, da dieser die Born-Oppenheimer-Approximation erfüllt und der Kernabstand konstant bleibt. Übergänge die unter- und oberhalb von B liegen werden mit größerem Abstand aufgrund der Nichteinhaltung der Born-Oppenheimer-Approximation immer unwahrscheinlicher, was in der Intensitätsverteilung (Abb. 2.6 (b)) der Absorptionslinien Ausdruck findet. Die Minima der Potentialkurven des CO-Moleküls sind nur leicht gegeneinander verschoben, weshalb es an dieser Stelle als Beispiel genannt sei.



**Abbildung 2.6.:** Konfigurationskoordinaten-Modell eines Zwei-Niveau-Systems (oben) zur Beschreibung der Absorptionslinien und -banden (unten) [73] der Vibrationsenergieniveaus  $v$  über der Frequenz  $\nu$ .

Eine weitere Verschiebung der Potentialkurven zu größeren Kernabständen führt zu der in Abb. 2.6 (c) dargestellten Situation. Auch hier sind die Bedingungen des Franck-Condon-Prinzips wieder für den Übergang von A nach B erfüllt.

Da sich der Zustand B oberhalb der Asymptote der Dissoziationsenergie (CD) des angeregten Zustandes befindet, kann das Molekül in diesem Zustand nicht existieren und zerfällt. Übergänge zu den oberhalb von C liegenden Vibrationsenergieniveaus sind zwar erlaubt, führen jedoch alle zur Dissoziation. In der Intensitätsverteilung der Absorptionslinien äußert sich dies in der kontinuierlichen Absorptionsbande. Die zu geringeren Wellenzahlen abnehmende Absorptionsintensität trägt wiederum dem Nichteinhalten der Franck-Condon-Bedingung Rechnung. Jod ( $I_2$ ) zeigt ein solches Absorptionsspektrum [73].

### 2.3.2. Relaxation

Nach der resonanten Absorption eines Photons und dem Übergang auf ein höheres Vibrationsenergieniveau des angeregten Zustands ( $v' > 0$ ) ist die Wahrscheinlichkeit der Re-Emission, d. h. der Emission eines Photons gleicher Wellenlänge relativ gering. Mit hoher Wahrscheinlichkeit findet eine strahlungslose Rückkehr auf das niedrigste Vibrationsenergieniveau ( $v' = 0$ ) statt. Die dabei abgegebene potentielle Energie wird in Bewegungsenergie des Moleküls umgewandelt und in Form von Stößen an benachbarte Moleküle übertragen. Dieser im ps-Bereich ablaufende Prozess wird als Relaxation bezeichnet.

Mit der Relaxation sind weitere strahlungslose Transferprozesse verknüpft, die die zu erwartende Emissionsintensität deutlich verringern. Insbesondere bei kleineren Molekülen wie dem CO Molekül können Stöße zu einem Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen unterschiedlicher Spin-Multiplizität führen. Dieser strahlungslose Übergang wird als intersystem crossing<sup>5</sup> (ISC) bezeichnet; er führt zur Bevölkung eines Triplett-Zustandes. Zwar ist dieser Singulett-Triplett-Übergang spinverboten, beim CO-Molekül stellt er jedoch einen sehr effizienten Prozess dar [96]. Die auf das Triplett-Niveau übertragene Energie steht somit nicht mehr zur Fluoreszenz zur Verfügung.

### 2.3.3. Emission

Folgt man der in Abb. 2.5 gezeigten Darstellung, so ist zwischen stimulierter und spontaner Emission zu unterscheiden. Bei beiden Fällen befindet sich das Molekül in einem angeregten Zustand. Bei der stimulierten Emission überführt ein resonant einstrahlendes Photon das System in den Grundzustand, wobei ein mit dem einfallenden Photon kohärentes Photon emittiert wird. Dieser Prozess ist elementar für das Laserprinzip und basiert auf dem Zustand der Populationsinversion. Bei der spontanen Emission wird das System unter Aussendung eines Photons der Energie  $h\nu = E_2 - E_1$  in den Grundzustand überführt ohne dass dabei ein einfallendes Photon nötig wäre.

In Analogie zur Absorption können aus der relativen Lage der Potentialkurven Verteilungen für die Emissionsintensitäten abgeleitet werden. Das Franck-Condon-Prinzip

---

<sup>5</sup>Für das intersystem crossing existiert kein deutscher Ausdruck.

bewahrt auch bei der Emission Gültigkeit. Auf eine ausführliche Beschreibung soll an dieser Stelle mit Verweis auf die entsprechende Literatur [73, 6] verzichtet werden.

Im einfachsten Fall findet nach der Relaxation auf das niedrigste Vibrationsenergieniveau ( $v' = 0$ ) eine spontane Emission unter Rückkehr zu dem Grundniveau statt. Bei dieser als Fluoreszenz bezeichneten Prozess handelt es sich um einen spin-erlaubten (Singulett-Singulett) Übergang, der in der Größenordnung weniger ns abläuft [8].

Die während der Relaxation verknüpfte Möglichkeit eines ISC stellt die Voraussetzung zur Phosphoreszenz dar. Der strahlungslose Prozess des ISC stellt einen Konkurrenzprozess zur Fluoreszenz dar und sorgt für die Bevölkung eines Triplett-Zustandes. Die strahlungsbehaftete Rückkehr in den Singulett-Grundzustand ist spin-verboten und daher unwahrscheinlich, was sich in der langen Lebensdauer der Phosphoreszenz ausdrückt. Zur Beschreibung der zeitabhängigen Phosphoreszenz stellte Becquerel 1896 eine Zerfallsgleichung auf, die die Phosphoreszenzintensität  $I(t)$  mit einem mono-exponentiellen Ansatz beschreibt

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (2.49)$$

Die zeitabhängige Intensität  $I(t)$  ist somit von der Anfangsintensität  $I_0$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  direkt nach der Anregung und der Abklingkonstanten  $\tau$ , die im Folgenden als Abklingzeit bezeichnet wird, abhängig. Die bei einer gepulsten Anregung absorbierte Energie kann sowohl strahlungsbehaftet als auch strahlungslos an die Umgebung abgegeben werden. Die Wahrscheinlichkeit beider Prozesse  $W_R$  und  $W_{NR}$  sind oftmals von der Temperatur abhängig und gemäß

$$\tau = \frac{1}{W_R + W_{NR}} \quad (2.50)$$

mit der Abklingzeit verknüpft. Neben dem erwähnten ISC gibt es noch eine Reihe anderer Prozesse, die die Lebenszeit des angeregten Zustandes verringern.

### 2.3.3.1. Strahlungslose Konkurrenzprozesse

Es existiert eine Reihe von strahlungslosen Konkurrenzprozessen, die die zu erwartende Lumineszenz-Lebenszeit bzw. -Intensität verringern und somit einen direkten Einfluss auf den Messprozess haben können; die wichtigsten seien kurz aufgeführt. Die Gruppe des dynamischen Quenchen umfasst zwei Prozesse.

- Bei der Stoßlöschung müssen sich die Moleküle sehr stark aneinander annähern ( $< 1,5 \text{ nm}$ ), sodass es zu einem Überlappen der Molekülorbitale mit dem damit verbundenen Energieaustausch kommt. Von zentraler Bedeutung ist in diesem Zusammenhang der Dexter-Mechanismus, der die Spin-Erhaltung des Gesamtsystems voraussetzt:



In dieser Gleichung steht  $M$  für ein Molekül,  $Q$  für den Quencher und der Asterisk kennzeichnet die angeregte Spezies. Die hochgestellte Zahl gibt die Multiplizität an.



- Beim resonanten Energietransfer wird eine spektrale Überlappung von Donor und Akzeptor vorausgesetzt. Der Förster-Mechanismus (FRET<sup>6</sup>) [95] beschreibt die Dipol-Dipol-Kopplung und setzt die Spin-Erhaltung der Stoßpartner voraus:



Zur Gruppe des statischen Quenchens zählt die Exciplex<sup>7</sup>-Bildung, bei der es zu einer Komplexbildung im angeregten Zustand und strahlungslosem Übergang in den Grundzustand kommt. Bildet sich der Komplex im Grundzustand und verhindert somit die Fluoreszenz, so wird von Kontaktquenchen gesprochen [159].

Neben diesen Quenchprozessen sind weiterhin die interne Konvertierung, die Prädissoziation, die Photoionisation sowie mögliche photoinduzierte chemische Reaktionen als strahlungslose Konkurrenzprozesse zu nennen.

## 2.4. Nichtlineare Spektroskopie

Die von gepulsten Lasersystemen erzeugten Feldstärken können so groß werden, dass der in Gl. (2.1) gezeigte lineare Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld  $\vec{E}$  und der Polarisation  $\vec{P}$  eines Mediums nicht mehr in der Lage ist alle auftretenden Phänomene korrekt zu beschreiben. Diese können nur durch Terme höherer Ordnung Berücksichtigung finden, die sich bei der Potenzreihenentwicklung der Polarisation

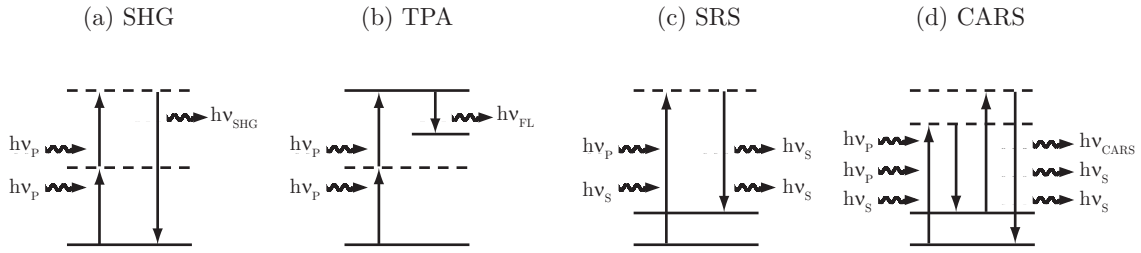
$$\begin{aligned} \vec{P} &= \varepsilon_0 \sum_n \chi^{(n)} \vec{E}^n \\ &= \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 (\chi^{(2)} \vec{E}) \vec{E} + \varepsilon_0 ((\chi^{(3)} \vec{E}) \vec{E}) \vec{E} + \dots \end{aligned} \quad (2.53)$$

ergeben. Die Entwicklung wurde nach der dritten Ordnung abgebrochen, auch wenn Terme höherer Polarisation durchaus möglich sind. Der erste Summand steht für die bereits diskutierte lineare Polarisation, wobei die nachfolgenden Terme für die quadratische bzw. kubische Polarisation stehen. Sie sind es, die die in der nichtlinearen Optik auftretenden Effekte beschreiben.  $\chi^{(2)}$  und  $\chi^{(3)}$  werden als Suszeptibilitäten zweiter bzw. dritter Ordnung bezeichnet; es handelt sich dabei um Tensoren dritter und vierter Stufe. Mit steigender Ordnung werden die Suszeptibilitäten immer kleiner ( $\chi^{(1)} \gg \chi^{(2)} \gg \chi^{(3)}$ ) [90], aber unabhängig von der Größe der Suszeptibilitäten sieht man, dass bei hinreichend kleinen elektrischen Feldstärken Gl. (2.53) in Gl. (2.1) überführt werden kann [139]. Quantenmechanische Herleitungen für Suszeptibilitäten höherer Ordnung können in [21] gefunden werden.

Ein einstrahlendes elektrisches Feld sorgt, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, für eine oszillierende Verschiebung der Elektronen, deren Frequenz mit der des Lichtes übereinstimmt. Die Elektrodynamik besagt, dass ein oszillierender Ladungsträger ebenfalls

<sup>6</sup>FRET: Förster resonance energy transfer

<sup>7</sup>Exciplex: excited state complex, zentral auch bei Excimer-Lasern



**Abbildung 2.7.:** Nichtlineare optische Prozesse. (a) Frequenzverdopplung (SHG: second harmonic generation), (b) Zwei-Photonen-Absorption (TPA: two-photon absorption), (c) stimulierte Raman-Streuung (SRS: stimulated Raman-scattering), (d) kohärente anti-Stokes Raman-Streuung (CARS: coherent anti-Stokes Raman-scattering). Die durchgezogenen Linien repräsentieren reale, die unterbrochenen Linien virtuelle Energieniveaus.

wieder ein Photon aussendet. Für kleine Feldstärken ist die Polarisation proportional zum elektrischen Feld. Im nichtlinearen Fall kommt es zur Aussendung von Strahlung von Dipolen, deren Amplituden nicht vollständig mit denen des elektrischen Feldes, die sie erzeugt haben, übereinstimmen. Das Resultat sind zur einfallenden Frequenz zusätzliche Frequenzen, die der neu ausgesandten Strahlung überlagert sind. Diese können sowohl von niedrigerer als auch von höherer Energie sein, in diesen Fällen spricht man von Stokes- und anti-Stokes-Verschiebung.

Es zeigt sich also, dass die Suszeptibilität und die damit verknüpften Größen wie der Brechungsindex und der Absorptionskoeffizient für hohe Intensitäten nicht mehr als vom elektrischen Feld unabhängig angesehen werden können.

In der Spektroskopie finden zahlreiche nichtlineare Prozesse Anwendung [107], wobei an dieser Stelle nur die in der vorliegenden Arbeit genutzten Effekte genannt seien. Eine Übersicht ist in Abb. 2.7 dargestellt.

Diese Abbildung stellt die einstrahlenden Felder als von links kommende Pfeile mit den Frequenzen  $\nu_P$  für die Frequenz des Pumplasers und  $\nu_S$  für die Stokes-Laser<sup>8</sup> dar. In der Beschreibung werden die Ausdrücke für die Frequenz  $\nu$  und die Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi\nu$  gleichbedeutend verwendet. Die durchgezogenen Linien in Abb. 2.7 stellen reale Energieniveaus dar, wie sie durch das Lösen der Schrödinger Gleichung erhalten werden können. Die gestrichelten Linien repräsentieren keine physikalischen Energieniveaus und werden daher als virtuelle Niveaus bezeichnet. Es handelt sich dabei um Energieniveaus, die entsprechend der Heisenbergschen Unschärferelation<sup>9</sup> erlaubt sind. Ein quantenmechanisches System kann sich nur so lange ( $dt$ ) auf einem virtuellen Energieniveau, das um die Energie  $dE$  von einem realen Energieniveau abweicht, aufhalten, so lange sichergestellt ist, dass das Produkt  $dt \cdot dE$  näherungsweise der Planckschen Konstante entspricht.

<sup>8</sup>Die Frequenz des Stokes-Lasers ist relativ zu einem Pumplaser um die Raman-Verschiebung zu geringeren Frequenzen verschoben.

<sup>9</sup>Heisenbergsche Unschärferelation:  $\Delta t \Delta E \geq \frac{1}{2} \hbar$

### 2.4.1. Frequenzverdopplung

Um den spektralen Arbeitsbereich von Lasern erweitern zu können kommen nichtlineare Kristalle zum Einsatz, die die emittierte Strahlung verdoppeln oder auch verdreifachen können. Diese Konvertierung sorgt dafür, dass Laser, die im IR-Bereich emittieren, auch für spektroskopische Anwendungen im sichtbaren- oder UV-Bereich genutzt werden können. Bei der Frequenzverdopplung<sup>10</sup> (SHG) werden zwei monochromatische Wellen identischer Polarisation, Frequenz ( $\omega_P$ ) und Richtung in einem nichtlinearen Kristall<sup>11</sup> zweiter Ordnung überlagert, Abb. 2.7, (a). Durch die nichtlineare Polarisation des Mediums kommt es in diesem zur Oszillation bei der zweifachen Frequenz des einfallenden Feldes, wodurch es zur Aussendung elektromagnetischer Strahlung bei der Frequenz  $2\omega_P$  kommt [48].

$$P^{(2)} = \frac{\varepsilon\chi^{(2)}E_0^2}{2}(1 - \cos(2\omega_P t)) = \frac{\varepsilon\chi^{(2)}E_0^2}{2}(1 - \cos(\omega_{\text{SHG}} t)) \quad (2.54)$$

Diese Eigenschaft nicht-zentrosymmetrischer Kristalle kann gemäß Gl. (2.54) mit der Suszeptibilität zweiter Ordnung beschrieben werden.

### 2.4.2. Zwei-Photonen-Absorption

Auch die Zwei-Photonen-Absorption<sup>12</sup> (TPA) Abb. 2.7, (b) ist ein Prozess, durch welchen der spektrale Arbeitsbereich ebenfalls erweitert werden kann. Befinden sich zwei Photonen der Energie  $h\nu_P$  gleichzeitig innerhalb des Wirkungsquerschnittes eines Moleküls, so können diese simultan absorbiert werden [107]. Entspricht die Summe der Photonenenergien der Energiedifferenz zweier elektronischer Energieniveaus, so kann das Molekül mit gewisser Wahrscheinlichkeit in den entsprechend elektronisch angeregten Zustand überführt werden. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang ist umso größer, je größer die Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$  und somit auch der aus ihr ableitbare Absorptionskoeffizient Gl. (2.29) ist. Die dabei auftretende Multi-Photonen-Resonanz ist eine charakteristische Eigenschaft der nichtlinearen Optik. Wie in Abb. 2.7, (b) gezeigt, kann es nach diesem Übergang zur Fluoreszenz unter Aussendung eines Photons der Energie  $h\nu_{\text{FL}}$  kommen. Der Prozess ist ähnlich der Rayleigh- und Raman-Streuung, bei der die Ein-Photonen-Absorption auf ein virtuelles Energieniveau stattfindet [145].

### 2.4.3. Stimulierte Raman-Streuung

Neben den gewünschten nichtlinearen Effekten (SHG, TPA, CARS) kann es im Fokus gepulster Lasersysteme aufgrund großer Feldstärken auch zu ungewünschten, nichtlinearen Störeffekten kommen, die dem Messsystem eine inhärente Fehlerquelle aufprägen. Diese stehen dem Wunsch nach kleinen Messvolumina und hohen Signal-Rausch-Verhältnissen konträr gegenüber und können nur durch geringere Laserintensitäten bzw. weniger starkes Fokussieren reduziert werden. Wird eine große Molekülanzahl durch solche Effekte in einen höheren Zustand überführt, so führt dies unter Umständen zu Fehlern bei der

<sup>10</sup>SHG: second harmonic generation

<sup>11</sup>Materialien nichtlinearer Kristalle: KD\*P (Kaliumdihydrogenphosphat), BBO (Beta Barium Borat)

<sup>12</sup>TPA: two photon absorption

Dichte- oder Temperaturbestimmung [48]. Die stimulierte Raman-Streuung<sup>13</sup> (SRS) stellt einen solchen Effekt dar [11, 131].

Es handelt sich um einen nichtlinearen Prozess dritter Ordnung [90, 86], dessen Polarisation  $P_{\text{NL}}^{(3)}$  quadratisch von der Energie des Pumplasers der Frequenz  $\omega_{\text{P}}$  und linear von der Energie des Stokes-Lasers  $\omega_{\text{S}}$  abhängt [42]. Der Stokes Laser ist dabei um die Raman-Verschiebung des molekülspezifischen Übergangs Stokes verschoben. Wie in Abb. 2.7, (c) gezeigt wird das Molekül über ein virtuelles Energieniveau auf ein gegenüber dem Ausgangszustand erhöhtes, reales Energieniveau gepumpt [114].

Die geringe Sensitivität und die schwierig zu interpretierenden Signale sind der Grund für die seltene diagnostische Anwendung der SRS [48]. Eine praktische Anwendung der SRS findet sich in Raman-Lasern.

#### 2.4.4. Kohärente anti-Stokes Raman-Streuung

Wie in Abb. 2.7, (d) dargestellt kommt es bei der kohärenten anti-Stokes Raman-Streuung<sup>14</sup> (CARS) zum Mischen von Feldern der Frequenzen  $\omega_{\text{P}}$  und  $\omega_{\text{S}}$ , wodurch ein kohärentes CARS-Signal der Frequenz  $\omega_{\text{CARS}} = 2\omega_{\text{P}} - \omega_{\text{S}}$  erzeugt wird. Diese nichtlineare Überlagerung führt zu einer oszillierenden Polarisation  $\omega_{\text{CARS}}$  im Medium, welche durch die Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$  beschrieben wird [48]. Der Stokes-Laser  $\omega_{\text{S}}$  ist relativ zum Pumplaser  $\omega_{\text{P}}$ , um die rotations-vibrations Raman-Verschiebung des zu untersuchenden Moleküls, Stokes-verschoben. Eine ausführliche Beschreibung folgt in Kapitel 4.

## 2.5. Temperatur und Thermometrie

Im Gegensatz zu extensiven Zustandsgrößen wie Masse, Volumen oder Enthalpie handelt es sich bei der Temperatur um eine intensive Zustandsgröße eines Systems, die nicht von der Systemgröße oder -masse abhängig ist. Weitere, im Zusammenhang mit dieser Arbeit interessierende intensive Größen sind Dichte und Geschwindigkeit. Die durch intensive Größen beschriebenen Eigenschaften eines Zustands ändern sich nicht unter Veränderung der Skalierung, weshalb diese auch als skaleninvariant bezeichnet werden. Die Skaleninvarianz ist für alle technischen Systeme gegeben. Die Gültigkeit der Thermodynamik hat jedoch eine untere Grenze, da sie nicht mehr für Systeme gültig ist, deren Abmessungen mit denen von Atomen vergleichbar sind. Der Grund hierfür liegt in der molekularkinetischen Betrachtungsweise der Temperatur, die die makroskopischen Observablen der Thermodynamik als Mittelwerte fluktuierender Zustandsgrößen beschreibt [138].

### 2.5.1. Molekularkinetische Deutung der Temperatur

Bei der Temperatur  $T$  handelt es sich um eine makroskopische, statistische Größe, die für den Sonderfall eines einatomigen Gases, das lediglich die Translationsfreiheitsgrade in die drei Raumrichtungen besitzt, gemäß

---

<sup>13</sup>SRS: stimulated Raman-scattering

<sup>14</sup>CARS: coherent anti-Stokes Raman-scattering

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{3}{2}k_{\text{B}}T \quad (2.55)$$

definiert ist.  $\langle E_{\text{kin}} \rangle$  und  $\langle v^2 \rangle$  stehen darin für die mittlere kinetische Energie und das mittlere Geschwindigkeitsquadrat,  $m$  für die Atommasse,  $k_{\text{B}} = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  für die Boltzmann-Konstante und  $T$  für die absolute Temperatur des Ensembles. Gemäß Gl. (2.55) stellt die Boltzmann-Konstante einen Proportionalitätsfaktor zwischen der thermodynamischen Temperatur und der thermischen bzw. inneren Energie eines physikalischen Systems dar. Umgekehrt formuliert bedeutet dies, dass die absolute Temperatur ein Maß für die mittlere kinetische Energie der Moleküle ist. Die Temperatur ist somit nur für ein hinreichend großes Ensemble definiert. Einem einzelnen Atom oder Molekül kann daher keine Temperatur zugeordnet werden.

Beim Übergang von einem einatomigen Gas hin zu Molekülen sind neben den Translations- auch noch die Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade der Moleküle in dieser Betrachtung zu berücksichtigen. Mit der Anzahl der Freiheitsgrade steigt die Wärmekapazität des Gases, was sich bei Systemen gleicher innerer Energie durch eine geringere Temperatur ausdrückt.

### 2.5.2. Statistische Thermodynamik und Verteilungsfunktion

Die statistische Thermodynamik bildet die Brücke zwischen den quantenmechanischen Eigenschaften der molekularen Bausteine und den makroskopisch phänomenologischen Gesetzen der Thermodynamik. Das zentrale mathematische Konzept der statistischen Thermodynamik ist die Verteilungsfunktion [164].

Unter der Voraussetzung, dass alle energetischen Zustände (Elektronen-Konfiguration, Vibration, Rotation, Kopplungsmechanismen) eines Atoms oder Moleküls gleich wahrscheinlich sind, hängt im Falle des thermodynamischen Gleichgewichts die Besetzungsverteilung einzig von der Temperatur ab. Diesen Zusammenhang beschreibt die Boltzmann-Verteilungsfunktion

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{k_{\text{B}}T}}}{\sum_j g_j e^{-\frac{E_j}{k_{\text{B}}T}}}. \quad (2.56)$$

$N$  steht für die Teilchenanzahl,  $N_i$  für die Anzahl der Teilchen im energetischen Zustand  $E_i$  (Besetzungsdichte des Zustands  $i$ ) und  $g_i$  für den Entartungsfaktor dieses Zustands. Die im Nenner dargestellte Summation über alle Energieniveaus wird auch als Zustandssumme bezeichnet. Die Moleküle eines Systems tauschen durch Stöße ständig Energie aus [6], die Besetzungsverteilung über alle Zustände bleibt jedoch nahezu konstant.

Sind mindestens zwei Besetzungsdichten eines Systems bekannt, so kann die Zustandssumme durch Verhältnisbildung aus der Boltzmann-Verteilungsfunktion entfernt und daraus die Temperatur ermittelt werden.

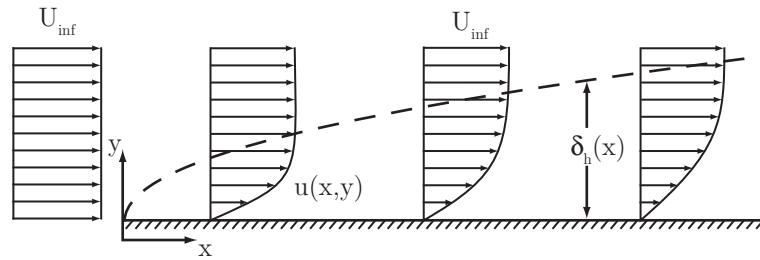


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der Grenzschicht an einer ebenen Platte [127].

### 2.5.3. Thermometrie

Basierend auf physikalischen Eigenschaften, die mit der Temperatur variieren, ist es möglich die Temperatur eines Systems zu bestimmen. Theoretische Modelle sind nicht immer in der Lage das Verhalten vollkommen zu beschreiben, weshalb viele dieser Ansätze auf geeigneten Kalibrierungen beruhen. Werden dabei zwei extensive Größen, die in gleicher Weise skalieren, ins Verhältnis gesetzt, so ist das Verhältnis skaleninvariant und daher eine intensive Größe.

## 2.6. Flamme-Wand-Interaktion

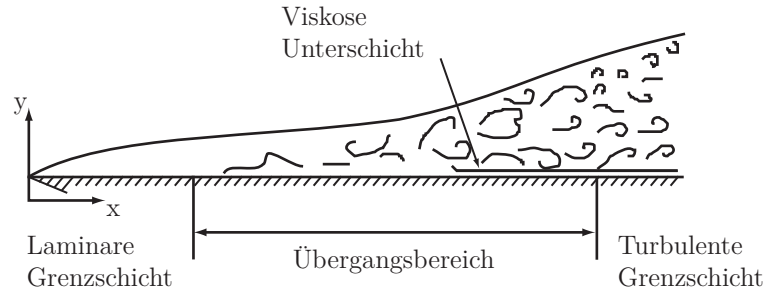
Wie in der Einleitung schon erwähnt, stellt die Flamme-Wand-Interaktion eine experimentelle und theoretische Herausforderung in der Verbrennungsforschung dar. Der dabei interessierende wandnahe Bereich beinhaltet den als Grenzschicht bezeichneten Bereich. Die Grenzschicht-Theorie, die ein Teil der Strömungsmechanik darstellt, beschäftigt sich ausschließlich mit der Beschreibung dieses Teilbereichs, der die Reibung im Wandbereich mit berücksichtigt. Dieser Abschnitt stellt eine übersichtliche Einführung der wichtigsten, im Zusammenhang mit dieser Arbeit benötigten, Grundbegriffe dar. Eine sehr umfassende Beschreibung hydrodynamischer und thermischer Grenzschichten findet sich in [127].

Um in die hohe Komplexität der stark gekoppelten Effekte einzuführen, werden zunächst hydrodynamische, isotherme Grenzschichten betrachtet, bevor der Einfluss der Wärmeübertragung (thermische Grenzschicht) und Verbrennung (Konzentrationsgrenzschicht) im zweiten Unterabschnitt mit berücksichtigt wird.

### 2.6.1. Grenzschichten

Der wandnahe Bereich einer Strömung, in dem viskose Effekte des Fluids nicht vernachlässigt werden können, wird in der Strömungsmechanik als Grenzschicht bezeichnet. Fernab der Wand können diese Effekte vernachlässigt werden, wodurch sich für die Beschreibung zwei Bereiche definieren lassen: Reibungsfreie und reibungsbehaftete Strömung. In der Aerodynamik bildet die Grenzschichttheorie die Grundlage zur Beschreibung des Reibungswiderstandes von Körpern.

Für den Fall einer Grenzschicht auf einer eben angeströmten Platte ist das sich ausbildende Geschwindigkeitsprofil schematisch in Abb. 2.8 gezeigt.



**Abbildung 2.9.:** Übergang zwischen laminarer und turbulenter Grenzschicht. Die turbulenten Schwingungsbewegungen werden in der viskosen Unterschicht vollständig gedämpft [127].

Aufgrund von Reibung verändert sich die konstante Geschwindigkeitsverteilung in unmittelbarer Wandnähe. In wandnormaler Richtung nimmt die Geschwindigkeit ab und wird null an der Wand. Die Dicke  $\delta_h$  der hydrodynamischen Grenzschicht nimmt mit der Plattenlänge  $x$  zu und kann unter Annahme eines Gleichgewichts zwischen Trägheits- und Reibungskräften gemäß

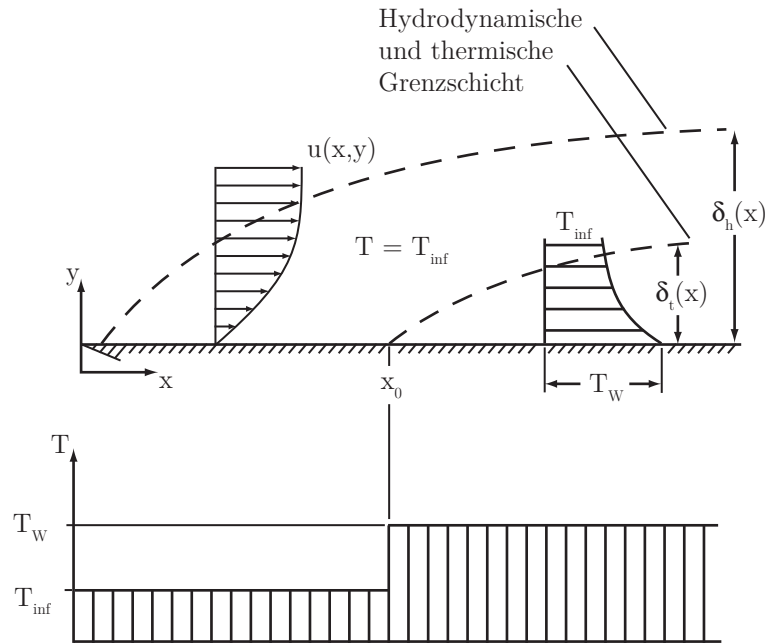
$$\delta \propto \sqrt{\frac{\nu x}{U_{\text{inf}}}} \quad (2.57)$$

abgeschätzt werden. Darin steht  $\nu$  für die kinematische Viskosität und  $U_{\text{inf}}$  für die Geschwindigkeit des ungestörten Feldes. Die Dicke der Grenzschicht ist im Vergleich zur Plattenlänge sehr dünn. Durch die Erhöhung der Anströmgeschwindigkeit kommt es ab einer Re-Zahl ( $Re = uL/\nu$ ) von etwa  $3 - 5 \cdot 10^5$  zu einem laminar-turbulenten Umschlag der Plattenströmung. Dieser Umschlag ist in Abb. 2.9 dargestellt.

Im Bereich der Plattenvorderkante ist die Grenzschicht zunächst, laminar bevor es durch kleinste Störungen wie Unebenheiten oder Ablösungen im Übergangsbereich zum Umschlag und letztlich zur turbulent ausgebildeten Grenzschicht kommt. Auch in voll ausgebildeter turbulenter Strömung kommt es in unmittelbarer Wandnähe zur Ausbildung einer laminaren (viskosen) Unterschicht, in der turbulente Schwingungsbewegungen durch die Wirkung der Viskosität vollständig gedämpft werden. In dieser Schicht überwiegt die Wirkung der molekularen Viskosität gegenüber der scheinbaren turbulenten Viskosität. Die Grenzschichtdicke nimmt mit dem Übergang zur Turbulenz zu.

### 2.6.2. Grenzschicht mit Verbrennung

Zusätzlich zur hydrodynamischen Grenzschicht sind bei Systemen mit Verbrennung die thermische und die Konzentrationsgrenzschicht mit zu berücksichtigen. Von einer thermischen Grenzschicht spricht man, wenn sich Fluid- und Wandtemperatur unterscheiden und es somit zu einem Wärmestrom über die Grenzschicht kommt. Insbesondere bei den mit der wandnahen Verbrennung verbundenen Prozessen kann nicht mehr davon ausgegangen werden, dass die drei Grenzschichttypen unabhängig voneinander betrachtet werden können. Eine gekoppelte Beschreibungsweise liegt jedoch außerhalb dieser Arbeit, weshalb auch hier wieder nur eine Übersicht gegeben werden kann.



**Abbildung 2.10.:** Entwicklung von hydrodynamischer und thermischer Grenzschicht bei einem Sprung der Wandtemperatur an der Stelle  $x = x_0$  [127].

### 2.6.2.1. Thermische Grenzschicht

Bei großen Re-Zahlen besitzt auch das Temperaturfeld Grenzschicht-Charakter, wodurch sich das Temperaturfeld, entsprechend des Geschwindigkeitsfeldes, in zwei Gebiete einteilen lässt: Im wandnahen Bereich spielt die Wärmeleitfähigkeit des Fluids  $\lambda_F$  eine Rolle, die jedoch fernab dieser vernachlässigt werden kann. Von einer Entkopplung von hydrodynamischer und thermischer Grenzschicht spricht man, wenn die Stoffwerte<sup>15</sup> als temperaturunabhängig und somit konstant angenommen werden. Durch einen von außen aufgeprägten sprunghaft verlaufenden Wärmestrom kommt es zu der in Abb. 2.10 skizzierten Ausbildung einer thermischen Grenzschicht.

Bis zur Stelle des Sprungs bei  $x = x_0$  hat man es mit einer thermisch ungestörten Grenzschicht zu tun. Der sprunghafte Anstieg der Temperatur sorgt für eine Erwärmung des wandnahen Fluids und somit zur Ausbildung einer zweiten Grenzschicht.

### 2.6.2.2. Konzentrationsgrenzschicht

Die durch die hohen Temperaturgradienten in Wandnähe verursachten Wärmeströme über die Brennraumwand sorgen für eine Beeinflussung der dort stattfindenden Reaktion. So kommen Reaktionen durch den Enthalpieentzug zum Erliegen, woraus sich deutlich von der Hauptströmung abweichende Konzentrationsverteilungen ergeben können. Die abrupte Unterbrechung chemischer Reaktionen wird als Quenchen<sup>16</sup> bezeichnet. Eine genauere

<sup>15</sup>Dichte  $\rho$ , dynamische Viskosität  $\mu$ , Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , isobare spezifische Wärmekapazität  $c_p$

<sup>16</sup>Es sei darauf hingewiesen, dass der Begriff in mehreren Zusammenhängen Gebrauch findet. In diesem Zusammenhang beschreibt er die Unterbrechung chemischer Reaktionen durch Enthalpieentzug bzw. durch strömungsmechanisch verursachte Streckung der Flamme, im quantenmechanischen Kontext be-



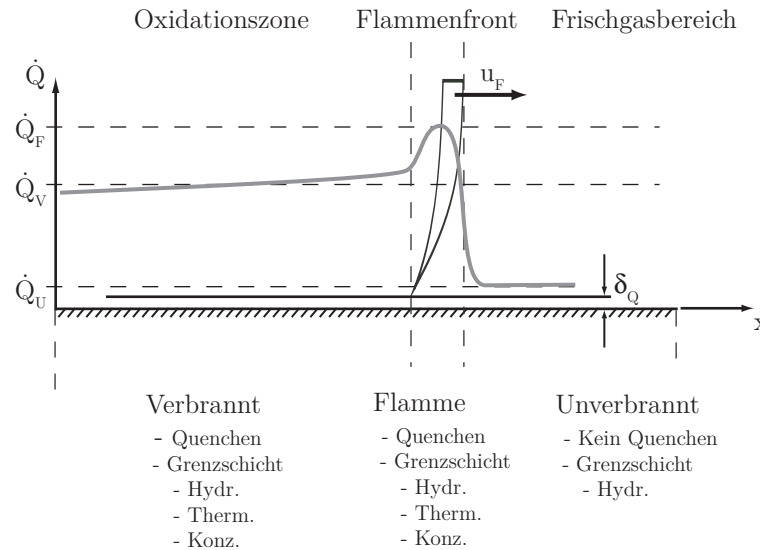


Abbildung 2.11.: Verknüpfung von Flammen- und Grenzschichtbereichen

Übersicht der dabei ablaufenden Prozesse bietet der nachfolgende Abschnitt.

### 2.6.3. Quenching

Im Verbrennungskontext ist zwischen dem strömungsmechanischen und thermischen Flammenquenchen zu unterscheiden. Bei dem strömungsmechanisch verursachten Quenchen kommt es aufgrund von Flammenstreckung zu lokalem Verlöschen, das insbesondere durch hohe Turbulenzgrade unterstützt werden kann. Dieser Prozess wird ausschließlich von den Verbrennungsprozessen in der Gasphase kontrolliert. Zur Untersuchung dieser Mechanismen stehen Vormisch-Gegenstrombrenner und die Diffusionsflamme des Tsuji-Brenners zur Verfügung [157].

Thermisches Quenchen findet an den Wänden und in Spalten des Reaktionsraums statt. Dies kann sowohl auf die Wärmeableitung durch die Wand, als auch durch die Zerstörung reaktiver Zwischenprodukte, wie z. B. Radikale, zurückgeführt werden. Ist die lokal erzeugte Wärme kleiner als die über die Wand abgeführte Wärme, so steht nicht mehr genügend Aktivierungsenergie zur Verfügung, und es kommt zum thermischen Verlöschen. Der sich hieraus ergebende Abstand zwischen Flamme und Wand wird als Löschabstand  $\delta_Q$  bezeichnet und liegt für stöchiometrische Methan-Luft-Gemische in der Größenordnung der laminaren Flammendicke [20]. Aufgrund der Unterbrechung der chemischen Reaktionen, ist das Quenchen in der Regel mit einem Anstieg der Schadstoffemissionen verbunden.

Um das thermische Quenchen im Zusammenhang mit der Flamme-Wand-Interaktion besser beschreiben zu können, ist es nützlich, die Gasphase in Frischgasbereich, Flammenfront und Oxidationszone gemäß Abb. 2.11 einzuteilen.

Diese Abbildung stellt den Wandwärmestrom  $\dot{Q}$  über dem Ort dar und verknüpft Flammenbereiche, Quenching- und Grenzschichttypen. Der Frischgasbereich besteht aus einem homogen verteilten, brennfähigem Gemisch, welches sich im thermischen Gleichgewicht

schreibt er die Entvölkerung angeregter Energieniveaus mittels strahlungsloser Transferprozesse.

mit der umgebenden Wand befindet. Lediglich das Strömungsfeld hat einen Einfluss auf den wandnahen Bereich; es muss daher nur die hydrodynamische Grenzschicht berücksichtigt werden.

#### 2.6.3.1. Flammenquenching

Die Flammenfront stellt die Hauptreaktionszone einer Flamme dar. Dies ist der Bereich der Hauptwärmefreisetzung, des größten Temperaturgradienten und des maximalen Wandwärmestroms ( $\dot{Q}_F$ ). Durch die Verbrennung kommt es zu hohen Konzentrationsgradienten und zur Expansion des Gases. Da diese Effekte stark miteinander gekoppelt sind, ist eine vollständige Beschreibung der Grenzschicht nur durch die Berücksichtigung von hydrodynamischer, thermischer und konzentrationsbedingten Wechselwirkungen möglich. Die hohe Komplexität der Prozesse in Verbindung mit den geringen Verweilzeiten stellt eine große Herausforderung in der messtechnischen Erfassung und der theoretischen Beschreibung lokaler Verlöscheffekte dar. In Abhängigkeit von Ausbreitungsrichtung der Flamme relativ zur Wand wird in zwei Mechanismen des Flammenquenchens unterschieden: Von head-on quenching spricht man, wenn sich die Flamme auf die Wand zu und von side-wall quenching, wenn sich die Flamme parallel zur Wand bewegt. Für den Fall, dass nicht alle Reaktionsedukte vollständig in der Flammenfront umgesetzt werden, kommt es in der Oxidationszone zu weiteren, meist langsameren Nachreaktionen.

#### 2.6.3.2. Oxidationszonen-Quenching

Nachdem die Flammenfront einen Teil ihrer Wärme an die Wand abgegeben hat, ist der Wandwärmestrom in der Oxidationszone ( $\dot{Q}_W$ ) deutlich geringer. Die in diesem Bereich ablaufenden Reaktionen beeinflussen abermals hydrodynamische, thermische und Konzentrationsgrenzschicht. Die Konzentration von Radikalen und Zwischenspezies ist in diesem Bereich deutlich geringer, der Einfluss thermischen Quenchens ist aber auch hier zu berücksichtigen.

### Zusammenfassung des Kapitels

Basierend auf dem einfachen mechanischen System des fremderregten Einmassenschwingers wird ein Ausdruck für die Suszeptibilität hergeleitet, die ein Maß für die Auslenkbarkeit von Elektronen relativ zum Kern beschreibt, hergeleitet und in Bezug zum Brechungsindex  $n$  und dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  gesetzt. Aufgrund der Quantelung der Materie wird diese klassische Beschreibung um quantenmechanische Betrachtungen ergänzt, mithilfe deren sich die Herkunft der elektronischen, Vibrations- und Rotationsenergieniveaus erklären lassen. Detaillierte Beschreibungen der elementaren Licht-Materie-Interaktionen schließen die quantenmechanischen Betrachtungen ab. Aufgrund der zentralen Bedeutung der Flamme-Wand-Interaktion im Rahmen dieser Arbeit, bietet der letzte Abschnitt einen Überblick über die Grenzschicht-Theorie, und die Begriffe der hydrodynamischen-, thermischen- und Konzentrations-Grenzschicht werden eingeführt.

Basierend auf diesen Grundlagen werden in den nachfolgenden drei Kapiteln die eingesetzten spektroskopischen Methoden eingehend beschrieben.

# Kapitel 3.

## Phosphor-Thermometrie

Oberflächentemperaturen stellen in vielen energie- und verfahrenstechnischen Prozessen eine zentrale und zugleich schwer messbare Größe dar. Vom technologischen Standpunkt betrachtet ist die Kenntnis der Temperaturverteilung nicht nur für den Prozess, sondern auch für die Auslegung der Prozesskomponenten wichtig. Viele technische Anwendungen, wie beispielsweise die innermotorische Verbrennung, stellen enorme Anforderungen wie hohe räumliche und zeitliche Auflösung, bzw. Berührungslosigkeit an die Diagnostik, die oftmals nur mittels spektroskopischer Methoden erfüllt werden können.

Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz zur Oberflächenthermometrie basiert auf dotierten keramischen Materialien, die als thermographische Phosphore bezeichnet werden. Werden diese Materialien mit der zu vermessenden Oberfläche in Kontakt gebracht, so erlauben ihre photolumineszenten Eigenschaften eine präzise und akkurate Bestimmung der Oberflächentemperatur. Bereits 1937 gab es Überlegungen Phosphore zur Thermometrie zu nutzen [115]. Erst mit der Entwicklung der benötigten Apparaturen in den darauf folgenden Jahrzehnten wurde eine Umsetzung ermöglicht.

### 3.1. Theoretischer Hintergrund

Druckerhöhung und Kondensation gasförmiger Stoffe führen, aufgrund zunehmender Molekülinteraktion, zu einer Verbreiterung von Absorptions- und Emissionslinien. Werden Feststoffe untersucht, so ist es in der Regel nicht möglich, den Spektren diskrete Übergänge zuzuordnen; vielmehr wird in diesem Zusammenhang von Bändern gesprochen.

#### 3.1.1. Spektroskopische Eigenschaften der Seltenen Erden und Übergangsmetalle

Eine Ausnahme zu dem zuvor beschriebenen Verhalten fester Stoffe bilden die Seltenen Erden<sup>1</sup>, die die Reihe der Lanthanoide<sup>2</sup> umfassen. Bei dieser Gruppe chemisch ähnlicher Elemente liegt das unvollständig besetzte  $4f$ -Orbital, gut nach außen abgeschirmt, im

---

<sup>1</sup>Elemente der Gruppe der Seltenen Erden: Scandium, Yttrium + Gruppe der Lanthanoide

<sup>2</sup>Elemente der Lanthanoide: Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium.

Innern der Elektronenhülle, wodurch optische Übergänge, zwischen diskreten Energieniveaus und daher mit diskreten Linien, innerhalb der  $4f$ -Schale stattfinden. Die spektroskopischen Eigenschaften der Ionen der Actinoide<sup>3</sup> ähneln denen der Seltenden Erden. Ihr unvollständig besetztes  $5f$ -Orbital ist jedoch nicht derart kreisförmig wie das  $4f$ -Orbital, wodurch dieses leichter von außen gestört werden kann. Die Approximation eines vollständig isolierten, nur durch den Kristall gestörten Ions ist daher nicht so gut wie für die Reihe der Lanthanide<sup>4</sup>. Bei Ionen der Eisengruppe befindet sich das Valenzelektron in dem unvollständig gefüllten  $3d$ -Orbital, bei dem die Abschirmung ebenfalls nicht so gut, wie bei den  $4f$ -Elektronen ist. Daher ist bei diesen Elementen der Einfluss des Kristallfeldes auf die Energieniveaus deutlich stärker ausgeprägt [44].

### 3.1.2. Spektroskopische Eigenschaften dotierter Kristalle

Um die Besonderheit der unbesetzten inneren Orbitale spektroskopisch nutzen zu können, werden Kristalle, deren Komponenten als Liganden bezeichnet werden, mit entsprechenden Ionen dotiert. Wegen der großen Homogenität und Stabilität keramischer Kristalle eignen sich diese besonders als Wirtsmaterial. Weiterhin sind ihre Symmetrieeigenschaften bekannt und ihr Einfluss auf die Energieniveaus der Dotierungskomponente kann abgeschätzt oder reduziert, aber niemals ausgeschlossen werden. Durch die Kopplung des Ions an das Gitter ist es stets möglich, einen Teil der Energie, in Form von Gitterschwingung auszutauschen. Bei hohen Dotierungskonzentrationen besteht weiterhin die Möglichkeit des Energieaustauschs zwischen benachbarten Ionen [44]. Sofern diese dotierten Kristalle temperaturabhängige spektroskopische Eigenschaften besitzen, werden sie im Rahmen dieser Arbeit als thermographische Phosphore (TP) bezeichnet.

Die Gitter der TP bestehen in der Regel aus wasserfreien Granaten, wie beispielsweise Yttrium-Aluminium-Granat (YAG), bei denen ein Yttrium-Atom durch ein Element der Seltenen Erden ersetzt ist. Vanadate ( $\text{YVO}_4$ ) oder oxidische Gitter wie Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) und Lanthanumoxid ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) stellen weitere Gittertypen dar, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

Kristall und Dotierung bilden ein komplexes System, in dem jede Komponente eigene Energieniveaus besitzt. Elektrische und magnetische Wechselwirkungsmechanismen wie beispielsweise der Stark-Effekt führen zu einer Aufspaltung bzw. Verschiebung der Energieniveaus<sup>5</sup> [147]. Die große Anzahl der daraus resultierenden Spektrallinien können durch kristallbedingte Wechselwirkungsmechanismen verbreitert werden.

**Inhomogene Verbreiterung** Ein ungleichmäßiges Gitter kann gegenüber dem perfekten Gitter zu Abweichungen führen, die wiederum eine spektrale Verschiebung verursachen. Aufgrund der Kristallinhomogenität durch Gitter-Fehlstellen oder Fremdatome kommt es zu zahlreichen, unterschiedlichen Verschiebungen, was in einer Verbreiterung resultiert [89].

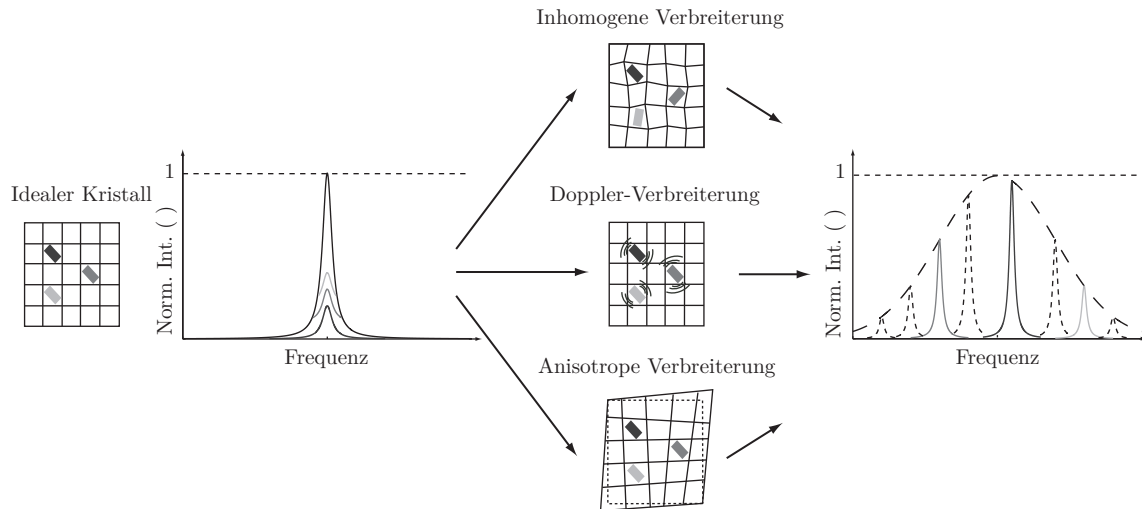
**Doppler-Verbreiterung** Entsprechend den Molekülen in der Gasphase, so ist auch bei Kristallen die thermische Bewegung der Kristallkomponenten zu berücksichtigen.

---

<sup>3</sup>Elemente der Actinoide umfassen u. a. Thorium, Protactinium und Uran.

<sup>4</sup>Weiterhin sind zahlreiche Elemente der Actinoide radioaktiv.

<sup>5</sup>Weitere Wechselwirkungsmechanismen sind: Resonante Effekte, bei denen sich benachbarte Kerne die Elektronen teilen, sowie die Spin-Orbit Kopplung.



**Abbildung 3.1.:** Kristallbedingte Linienverbreiterungsmechanismen: Inhomogene-, Doppler- und anisotrope Verbreiterung.

Ihre Relativbewegung zur einstrahlenden elektromagnetischen Welle führt zu einer spektralen Verschiebung und die Mittelung über ein Ensemble unterschiedlicher Verschiebungen zur Verbreiterung.

**Anisotrope Verbreiterung** Durch eine anisotrope Gitterexpansion bei Temperaturerhöhung werden die Ionen unterschiedlich weit voneinander entfernt, was einen direkten Einfluss auf den Stark-Effekt und somit auf die Linienbreiten hat. Dieser Expansion ist die durch die thermische Bewegung der Atome verursachte Dopplerverbreiterung überlagert.

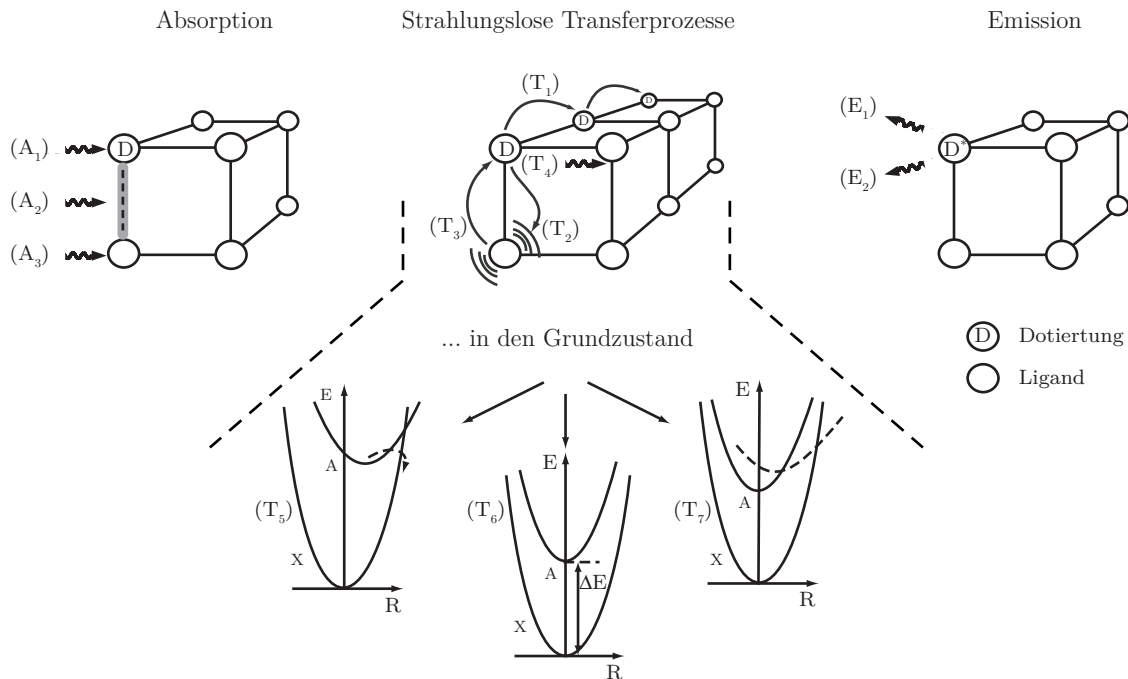
An dieser Stelle sei angemerkt, dass es neben der physikalisch bedingten Verbreiterung auch aufgrund der spektralen Übertragungsfunktion des Detektionssystems zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Linien kommen kann.

### 3.1.3. Temperaturabhängigkeit dotierter Kristalle

Entsprechend der in Abschnitt 2.3 eingeführten Einteilung der Licht-Materie-Wechselwirkung in Absorption, strahlungslose Transferprozesse und Emission, so können auch die lumineszenten Eigenschaften der TP eingeteilt werden. Die dabei ablaufenden Prozesse sind in Abb. 3.2 dargestellt.

#### 3.1.3.1. Absorptionsmechanismen

Es sind drei Absorptionsmechanismen bekannt, über die TP Energie absorbieren können. Wird die Energie von der Dotierungskomponente selbst absorbiert ( $A_1$ ), so ändert sich nichts an der Elektronenkonfiguration der an der Bindung zum Wirtskristall beteiligten Orbitale. Lediglich das innere, nicht vollständig besetzte Orbital erfährt eine Änderung. Hierdurch bleibt die Bindung zu den Liganden unbeeinflusst, weshalb mit diesem elektronischen Übergang keine Änderung des Kernabstandes verbunden ist. Die resultierenden



**Abbildung 3.2.:** Beschreibung von Absorption, strahlungslosen Transferprozessen sowie Emission anhand einer einfach dotierten, kubischen Elementarzelle und dem Konfigurationskoordinatensystem der Dotierungskomponente.

Absorptionsbanden sind sehr schmal. Absorbiert die Bindung zwischen einer Dotierungskomponente und einem Liganden ( $A_2$ ), so ändert sich dabei der Kernabstand, was sich in einer breiten Absorptionsbande ausdrückt. Zu einer breiten Absorptionsbande führt weiterhin eine Absorption durch den Wirtskristall ( $A_3$ ).

### 3.1.3.2. Strahlungslose Transferprozesse

Die der Absorption nachfolgenden strahlungslosen Transferprozesse sind bei der Phosphor-Thermometrie von entscheidender Bedeutung, da ihre Wahrscheinlichkeit stark temperaturabhängig ist. Die charakteristische Temperaturabhängigkeit von TP beruht auf dem Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten strahlungsbehafteter und strahlungsloser Energietransferprozesse<sup>6</sup>.

Befinden sich Lumineszenzzentren in unmittelbarer Nähe zueinander, so besteht die Möglichkeit des Energieaustauschs zwischen diesen Zentren ( $T_1$ ). Die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses steigt mit der Dotierungskonzentration. Von einer Stoßlöschung steigt ( $T_2$ ) spricht man, wenn die Dotierungskomponente ihre Energie an einen nicht photoaktiven Liganden überträgt, und somit nicht mehr zur Lumineszenz beitragen kann. Dieser Vorgang wird als Konzentrations-Quenchen bezeichnet. Findet der Energietransfer in umgekehrter Weise statt, d. h. vom Liganden an die Dotierungskomponente ( $T_3$ ), so kann

<sup>6</sup>Der Einfluss von strahlungslosen und strahlungsbehafteten Mechanismen auf die Abklingzeit  $\tau$  wird durch Gl. (2.50) ausgedrückt.

diese wiederum zur Lumineszenz des Kristalls beitragen. Kommt es zu einer Emission eines Photons, so besteht die Möglichkeit der sofortigen Re-Absorption ( $T_4$ ) durch benachbarte Lumineszenzzentren bzw. Liganden. Auch dieser nach außen hin strahlungslose Prozess sorgt für einen Abbau der für die Lumineszenz zur Verfügung stehenden Energie. Drei weitere strahlungslose Transferprozesse, die nicht anhand der Einheitszelle beschrieben werden können, sind in Abb. 3.2 in Konfigurationskoordinaten-Modellen dargestellt.

Schneiden sich die Potentialkurven des elektronischen Grundzustandes (X) und des angeregten Zustands (A), so spricht man von starker Kopplung ( $T_5$ ). Diese führt dazu, dass die bei hohen Temperaturen bevölkerten oberen Vibrationsenergieniveaus ihre Energie strahlungslos in den Grundzustand überführen können. Dieser stark temperaturabhängige Prozess wird als thermisches Quenchen bezeichnet.

Von schwacher Kopplung spricht man bei einer rein vertikalen Verschiebung der Potentiale ( $T_6$ ) gegeneinander. Liegt die Energiedifferenz  $\Delta E$  in der Größenordnung der Vibrationsenergie der Liganden, so kann auch in diesem Fall ein strahlungsloser Übergang erfolgen.

Eine Verbindung zweier Potentiale ist ferner mit einem dritten Zustand möglich, der als Charge Transfer State (CTS) bezeichnet wird ( $T_7$ ). Über diesen Zustand kann trotz schwacher Potentialkopplung Energie von A nach X transferiert werden.

Wie die Beschreibung der Transferprozesse  $T_1 - T_7$  zeigt, basieren die relativen Anteile der Prozesse stark auf der jeweils vorliegenden Kristallstruktur und den damit verbundenen relativen Lagen ihrer Potentialkurven. Da diese komplexen, materialspezifischen Eigenschaften nicht modelliert werden können, finden diese bei der Phosphor-Thermometrie in einer geeigneten Kalibrierung Berücksichtigung.

### 3.1.3.3. Strahlungsbehaftete Prozesse

Befindet sich die Dotierungskomponente nach erfolgter Relaxation (Abschnitt 2.3.2) auf dem niedrigsten Vibrationsenergieniveau des angeregten Zustands, so kehrt das System unter spontaner Emission eines Photons in den elektronischen Grundzustand zurück. Entsprechend Abschnitt 2.3.3 wird dabei in schnelle Fluoreszenz ( $E_1$ ) und langsame Phosphoreszenz ( $E_2$ ) unterschieden. Die Grundlage der Phosphoreszenz bildet dabei die bei dem Intersystem Crossing (ISC) ablaufende Spinkkehr von einem Singulett- zu einem Triplett-Zustand.

## 3.2. Thermographische Phosphore

Bei den als thermographische Phosphore bezeichneten Materialien handelt es sich in der Regel um keramische Gitter, die mit Fremdatomen dotiert sind und deren Eigenschaften es erlauben, dass sie Photonen absorbieren und emittieren. Der Ausdruck Phosphore geht in diesem Zusammenhang nicht auf das chemische Element, sondern vielmehr auf das englische Wort für Leuchtstoff zurück, welches das charakteristische Leuchten dieser Materialien beschreibt.

Nachdem in den vorhergehenden Abschnitten die Grundlagen dargelegt wurden, sollen nun einige praktische Aspekte der Herstellung und Beschichtung angesprochen werden. Die große Vielfalt an Verfahrensmöglichkeiten übersteigt den Rahmen dieser Arbeit, wes-

halb das Ziel der nächsten Abschnitte nur das Verschaffen eines Überblicks sein kann. Weiterhin bietet dieser Abschnitt eine Übersicht möglicher Messmethoden.

### 3.2.1. Herstellung, Material-Synthesen

TP bestehen aus keramischen Gittern und Dotierungselementen der Seltenen Erden oder Übergangsmetalle, weshalb ihre Herstellung in den Bereich der anorganischen Chemie fällt. Nachfolgend können die wichtigsten Synthesen lediglich angeführt werden, für weiterführende Informationen wird auf entsprechende Literatur verwiesen. Um die gewünschte Photolumineszenz des synthetisierten Kristalls zu erhalten, sind hohe Reinheiten der Ausgangsstoffe von 99,9 – 99,999 % [44] erforderlich.

**Festkörperreaktionen** Die in der Regel festen Edukte werden in Mühlen innig miteinander vermischt und erhitzt, denn nur durch das Erhitzen auf Temperaturen von über 1200 K ist es möglich, die auf Festkörperdiffusionsprozessen basierenden Reaktionen in vertretbarer Zeit (je nach Material 1-16 h) [163] ablaufen zu lassen. Diese sehr einfachen Prozesse haben den Nachteil, dass während der langen Haltezeiten undefinierte Partikelgrößen durch Sinter- und Kristallwachstumsprozesse entstehen; →[15].

**Solvothermale Syntheserouten** Diese Gruppe umfasst Syntheserouten<sup>7</sup>, die zusätzlich zu den festen Edukten noch eine flüssige Komponente, z.B. Wasser oder Lösungsmittel mit einbeziehen, um das Homogenisieren der Edukte und ihren diffusiven Austausch zu verbessern. Das Lösungsmittel sorgt oftmals für ein Ausfällen des gewünschten Produkts, was das Trennen erleichtert. Reaktionstemperaturen sind gegenüber der reinen Festkörperreaktion mitunter deutlich reduziert<sup>8</sup> und Partikelgrößen bzw. Formen einheitlicher. Nachteilig sind der höhere apparative Aufwand und die Notwendigkeit des Entfernens des Lösungsmittels nach dem Diffusionsprozess. Unerwünschte chemische Reaktionen zwischen Edukt und Lösungsmittel können zur Bildung von Kristallnebenphasen führen, welche zu einer Störung der homogenen Kristallstruktur führt; →[41].

**Sol-Gel-Synthesen** Unter diesem Begriff werden zahlreiche Synthesen<sup>9</sup> zusammengefasst, deren prinzipieller Ablauf in drei Prozessschritte eingeteilt werden kann:

1. Bildung des Sols: Liegen die Edukte in fester Phase vor, so werden diese mittels geeigneter Lösungsmittel in die flüssige Phase überführt und durch Rühren homogenisiert. Es entsteht das Sol.
2. Gelierung: Der Einsatz von Geliermittel (z. B. Zitronensäure, Harnstoffnitrat) sorgt somit für die Erhaltung der räumlich homogenen Stoffverteilung und überführt somit das Sol in das Gel.

---

<sup>7</sup>Solvothermale Syntheserouten umfassen u. a. die hydrothermal-, die Flux-Synthese.

<sup>8</sup>Das Maß der Temperaturerniedrigung kann nicht pauschal angegeben werden, da diese von zahlreichen Parametern, wie beispielsweise den Edukten selbst, den Lösungsmitteln, den Reaktionszeiten, etc., abhängen.

<sup>9</sup>Zu den Spezialfällen von Sol-Gel-Synthesen zählen u. a.: Pechini-process, citrate-nitrate gel combustion, glycine-nitrate sol-gel combustion, urea-nitrate sol-gel combustion.



3. Tempern: Beim Tempern wird das Gel über einen längeren Zeitraum bei höheren Temperaturen<sup>10</sup> gehalten, um Lösungs- und Geliermittel aus dem Prozess zu entfernen; während dieses Vorgangs findet die Kristallbildung statt.

Vorteile sind kurze Reaktionszeiten, wohl definierte Partikelgrößen und die Vermeidung von Nebenphasen. Die reproduzierbare Herstellung von Phosphoren ist nur durch ein exaktes Einhalten von pH-Bereichen, Temperaturen und Konzentrationen möglich; →[24].

In der vorliegenden Arbeit kamen hauptsächlich mittels Festkörperreaktion und Sol-Gel-Prozessen hergestellte TP zum Einsatz. Über die Herstellungsverfahren gekaufter Proben<sup>11</sup> liegen keine Informationen vor.

Einen Überblick, wie die in der Regel pulverförmig vorliegenden TP auf die zu vermessende Oberfläche gebracht werden, soll im nachfolgenden Abschnitt beschrieben werden.

### 3.2.2. Beschichtungsmethoden

Das Ziel der Phosphor-Thermometrie ist die Bestimmung von Oberflächentemperaturen in generischen oder technischen Systemen. Hierzu sind die als Sensor wirkenden Phosphore derart mit der zu untersuchenden Oberfläche in Kontakt zu bringen, dass diese das Messobjekt möglichst wenig stören und von einem thermischen Gleichgewicht zwischen Objekt und Schicht ausgegangen werden kann. Die Beschichtungsmethode ist daher von zentralem Interesse. Die große Verfahrenszahl und deren teilweise hohe prozesstechnische Komplexität erlauben an dieser Stelle keine vollständige Diskussion. Ziel dieses Abschnitts ist daher nur das Verschaffen einer Übersicht und die Angabe entsprechender Literaturverweise.

#### Chemische Binder

**Suspension** Die einfachste Art diese Materialien aufzutragen, besteht im Aufsprühen oder Aufpinseln einer aus Binder und TP bestehenden Suspension. Eine Übersicht über mögliche Binder findet sich in [3]. Das Aufsprühen mittels Airbrush führt zu dünnen, homogenen Schichten, wie sie mittels Pinsel nicht zu erreichen sind.

**Einbinden** Neben dem Aufsprühen einer Suspension können Phosphore in zwei Lackschichten eingebunden werden. Hierzu wird der Lack auf die Oberfläche gesprüht und der TP nach einer Trockenzeit von 1–3 min mittels eines feinporigen Schwamms auf die Oberfläche aufgetragen. Eine weitere Lackschicht schließt den Phosphor ein und lässt eine mechanisch beständige Beschichtung entstehen. Die Homogenität aufgesprühter Schichten ist jedoch deutlich höher.

Die Vorteile dieser einfachen Methoden ist die einfache und schnelle Aufbringung auch in geometrisch schwer zugänglichen Systemen mit oft ausreichend guten Ergebnissen und

---

<sup>10</sup>Die Temperzeiten und Temperaturen sind so unterschiedlich, dass an dieser Stelle keine quantitative Angabe gemacht werden kann; es sei auf die entsprechende Literatur [24] verwiesen.

<sup>11</sup>Mg<sub>4</sub>FGeO<sub>6</sub> : Mn von OSRAM GMBH [109], Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu von PHOSPHOR TECHNOLOGY LTD.

die Tatsache, dass die Kristallstruktur durch den Beschichtungsprozess nicht beeinflusst wird. Es ist zu beachten, dass der Binder selbst bei hohen Temperaturen nicht mit den Phosphoren reagiert und somit die Messung verfälscht. In der Literatur finden sich zahlreiche, teils sehr aufwendige Verfahren: Diese so genannten Dünnschichtverfahren lassen sich grob in zwei Klassen unterteilen.

### Dünnschichtverfahren

**Physikalische Gasphasenabscheidung, PVD**<sup>12</sup> Die Gemeinsamkeit dieser Gruppe an vakuumbasierten Beschichtungsverfahren besteht im Herauslösen einzelner Atome und Ionen aus einem Target mithilfe physikalischer Verfahren. Beim Verdampfen kommen Elektronen-, Laserstrahl oder Lichtbogen zum Einsatz, beim Sputtern wird das Target durch Ionenbeschuss verdampft und somit in die Gasphase überführt. Durch Kondensation kommt es auf der Substratoberfläche zur Ausbildung eines homogenen Films; →[103].

**Chemische Gasphasenabscheidung, CVD**<sup>13</sup> Im Gegensatz zur PVD, bei der die TP zunächst hergestellt und dann in Targets gepresst werden, findet bei der CVD eine direkte Abscheidung der zu beschichtenden Elementen aus der Gasphase statt. Die Abscheiderate an der Substratoberfläche kann durch Energiezufuhr in Form eines Plasmas deutlich erhöht werden. Im Falle der Aktivierung des Gases durch ein Plasma spricht man von plasmaunterstützter CVD<sup>14</sup>. Eine weitere Gliederung von CVD-Prozessen kann durch die Klassifizierung der Ausgangsverbindungen durchgeführt werden: Sind diese metallorganischen Ursprungs, so spricht man von einem metallorganischen CVD-Prozess<sup>15</sup> [35]; →[74].

Vergleichende Untersuchungen [106, 123] in technischen Anwendungen bescheinigen den dünnen Schichten ( $< 1 \mu\text{m}$ ) höhere Beständigkeit und Haltbarkeit. Nachteilig sind jedoch der hohe apparative Aufwand, die apparativ bedingte Beschränkung der Bauteilgröße und die Wärmebelastung der Bauteile während des Beschichtungs Vorgangs. Beim Adsorbieren oder Kondensieren der in die Gasphase gebrachten Ausgangsstoffe kann sich insbesondere bei komplexeren TP die Stöchiometrie und der kristallurgische Aufbau derart ändern, dass die Schichten ihre lumineszierende Eigenschaft komplett verlieren, bzw. nicht exakt reproduzierbar sind.

Das nächste hier aufgeführte Beschichtungsverfahren wurde schon im Zusammenhang mit der Herstellung TP genannt:

**Sol-Gel-Verfahren** Hierbei handelt es sich um ein nasschemisches Verfahren, bei dem das zu beschichtende Substrat direkt von dem Sol überzogen wird, wobei sich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels das Gel direkt auf der Oberfläche bildet. Offensichtlicher Vorteil ist die Kombination von Herstellungs- und Beschichtungsprozess,

---

<sup>12</sup>PVD: physical vapor deposition

<sup>13</sup>CVD: chemical vapor deposition

<sup>14</sup>PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition

<sup>15</sup>MOCVD: metalorganic chemical vapor deposition

nachteilig sind die zum Trennen benötigten Temperaturen von teilweise über 1000 K. Detaillierte Hinweise zu dieser Technik finden sich in [49].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Schichteigenschaft eine zentrale Rolle in der Phosphor-Thermometrie spielt. Auch bei schnellen, thermisch transienten Prozessen muss die Annahme des thermischen Gleichgewichts zwischen Oberfläche und Schicht Gültigkeit bewahren. Bei praktischen Anwendungen ist diese Schicht in der Regel den kritischen Prozessbedingungen ausgesetzt und muss daher eine hohe chemische und mechanische Beständigkeit aufweisen. Unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten können bei Temperaturwechselbeanspruchung spröder Schichten zur Rissbildung und anschließendem Abplatzen führen. Vibrationen und Gasgeschwindigkeiten stellen hohe Anforderungen an die mechanische Stabilität. Chemische Beständigkeit ist auch bei hohen Temperaturen gefordert: Keine der Beschichtungskomponenten darf sich zersetzen oder mit der Umgebung reagieren. Durch den Kontakt mit Lösungsmittel kommen weitere Anforderungen an die chemische Beständigkeit hinzu. Praktische Aspekte, wie die Notwendigkeit einer Beschichtung vor Ort, können die Vielfalt möglicher Verfahren weiter reduzieren.

### 3.2.3. Messmethoden

Die aus dem kristallographischen Aufbau resultierende hohe Komplexität der zahlreichen Energieniveaus in Verbindung mit den beschriebenen Linienverbreiterungseffekten (Abschnitt 3.1) lässt nicht zu, dass das photophysikalische, temperaturabhängige Verhalten der TP mittels eines Modells beschrieben werden kann. Daher basieren alle Ansätze auf zuvor durchgeführten Kalibrierungen. Die eingesetzten Messmethoden nutzen dabei entweder die Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit oder die der Emissionsspektren. Die nachfolgend im Detail beschriebenen Methoden sind zusammenfassend in Abb. 3.3 dargestellt.

Zeitauflösende Methoden kommen nach gepulster Anregung im Zeitbereich, sowie nach modulierter Anregung im Frequenzbereich zum Einsatz. Ihnen ist gemein, dass sie die Temperaturinformation aus der zeitlichen Diskretisierung der Lumineszenzintensität ableiten und somit relative Signalintensitäten nutzen.

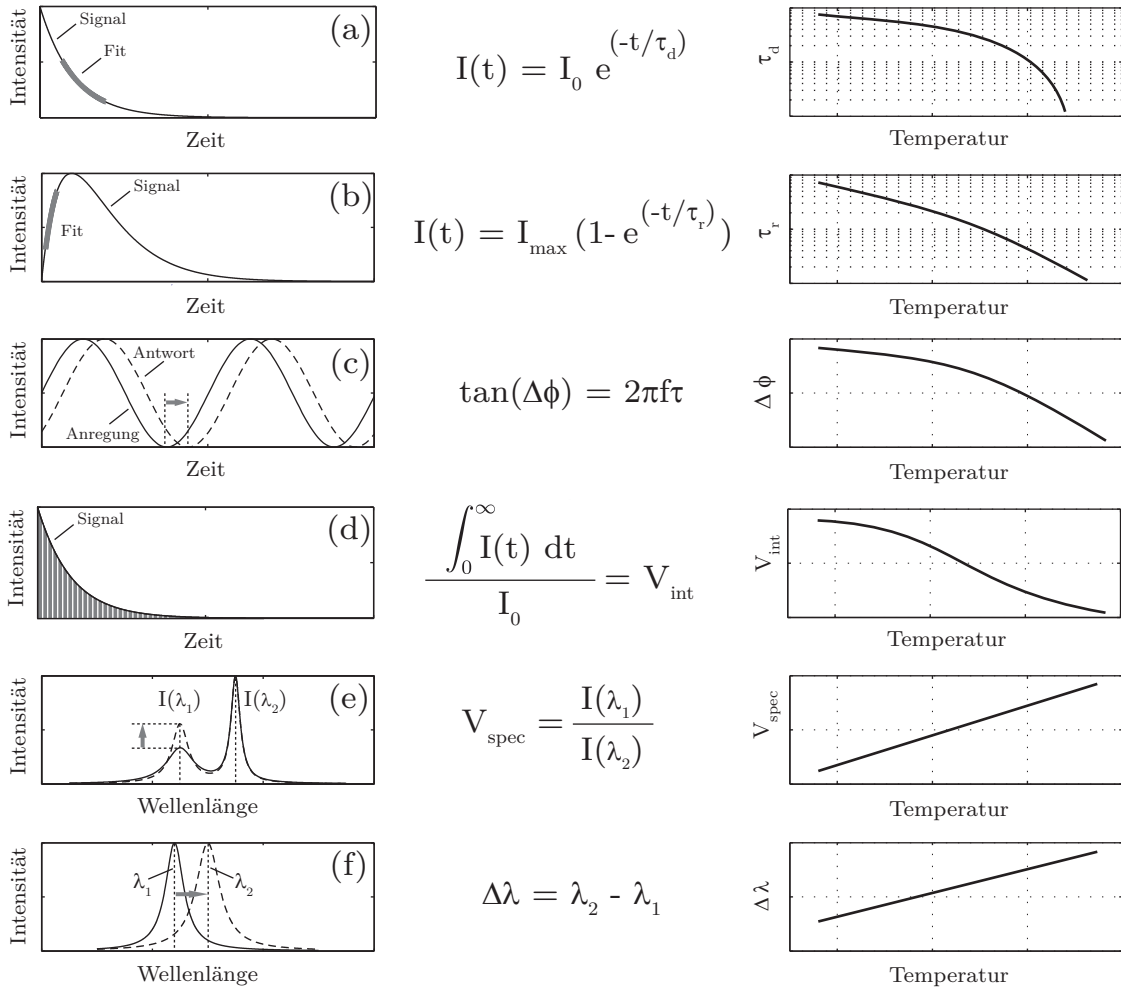
#### 3.2.3.1. Zeitauflösende Methoden

Die nach gepulster Anregung emittierte, zeitabhängige Lumineszenzintensität kann im einfachsten Fall durch den in Gl. (2.49) beschriebenen mono-exponentiellen Zusammenhang beschrieben werden. Mit steigender Temperatur läuft dieser Zerfallsprozess in der Regel immer schneller ab, da die Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Übergänge zunimmt (Abschnitt 3.1.3). Dementsprechend kann der zeitliche Verlauf  $I(t)$  auf die skalare Größe  $\tau_d$ <sup>16</sup>, als Maß für die Temperatur, reduziert werden [27, 55]. Ein für TP charakteristischer Verlauf von  $\tau_d$  über der Temperatur ist in Abb. 3.3 (a) gezeigt.

Neben der abklingenden kann auch die direkt nach der gepulsten Anregung ansteigende Intensitätsverteilung zur Temperaturbestimmung herangezogen werden. Dieser Intensitätsverlauf kann mittels der in Abb. 3.3 (b) gezeigten Gleichung beschrieben werden. Zur

---

<sup>16</sup>Index d steht für decay time



**Abbildung 3.3.:** Schematische Darstellung zeitauflösender (a-c) und zeitintegrierender (d-f) Messmethoden. Beschreibende Gleichungen zur Datenreduktion und charakteristische Referenzkurven.

Bestimmung der Anstiegszeit  $\tau_r$ <sup>17</sup> bedarf es in der Regel einer hohen zeitlichen Auflösung, da  $\tau_r$  um mehrere Größenordnungen kleiner als  $\tau_d$  ist [50, 82].

Wird eine modulierte Lichtquelle<sup>18</sup> der Frequenz  $f$  zur Anregung der Phosphoreszenz genutzt, so führt die Abklingzeit  $\tau$  zu einem Phasenverzug  $\Delta\phi$  zwischen Anregung und Phosphoreszenz. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 3.3 (c) dargestellt und kann mit der entsprechenden Gleichung beschrieben werden. Ein großer Vorteil dieser Methode besteht in der freien Wahl der Modulationsfrequenz, wodurch die Sensitivität des TP auf den entsprechenden Temperaturbereich angepasst werden kann.

<sup>17</sup>Index r steht für rise time

<sup>18</sup>Eine modulierte Anregung kann mittels LED (light emitting diode) [1, 67] oder CW-Lasern (continuous wave) in Verbindung mit einer Pockels-Zelle [7] realisiert werden.

### 3.2.3.2. Zeitintegrierende Methoden

Neben dem Auflösen des zeitlichen Intensitätsverlaufs  $I(t)$  besteht bei zahlreichen TP weiterhin die Möglichkeit zeitintegrierende Methoden anzuwenden. Der einfachste dieser Ansätze beruht auf der Bestimmung der integralen Lumineszenzintensität birgt jedoch zahlreiche Nachteile in sich: Da die Messmethode auf einer absoluten Größe basiert, hängt sie von nur schwer reproduzierbaren Randbedingungen wie der Beschichtungshomogenität, der Anregungsintensität, der Justagegenauigkeit und möglichen Unreinheiten auf den optischen Elementen ab. Diese Aspekte können nur durch eine in-situ Kalibrierung berücksichtigt werden, weshalb dieser Ansatz für technische Anwendungen eine geringe Relevanz besitzt und nicht in Abb. 3.3 dargestellt ist. Zahlreiche dieser Nachteile können durch die Verhältnisbildung von integraler Lumineszenzintensität zur Anfangsintensität  $I_0$  umgangen werden. Die in Abb. 3.3 (d) dargestellte Methode hat allerdings den Nachteil, dass auf eine stark rauschbehaftete Absolutgröße normiert wird, wodurch sich die Präzision verschlechtert.

Unter der Voraussetzung, dass der eingesetzte TP seine Temperaturabhängigkeit auch im Emissionsspektrum zeigt, können zwei weitere zeitintegrierende Methoden zur Thermometrie genutzt werden. Die eine basiert auf der Verhältnisbildung zweier sich gegeneinander mit der Temperatur verschiebender Intensitäten, gemäß Abb. 3.3 (e). Durch die Normierung zweier Spektralbereiche zueinander, werden zahlreiche der zuvor beschriebenen Probleme kompensiert. Das Signal kann somit auf einen einfachen Quotienten  $V$  reduziert werden [26, 116]. Die letzte in Abb. 3.3 (f) dargestellte Messmethode nutzt die temperaturabhängige spektrale Verschiebung  $\Delta\lambda$  einer Emissionslinie. Basierend auf einer Kalibrierung kann diese Verschiebung einer Temperatur zugeordnet werden [94, 4]. Aus Gründen der Vollständigkeit sei erwähnt, dass auch das temperaturabhängige Absorptionsspektrum zur Thermometrie genutzt werden kann [4].

### 3.2.4. Auswahl des Phosphors

In der Literatur finden sich etwa 60 Materialien, deren Temperaturabhängigkeit bekannt ist, und die somit als mögliche TP eingesetzt werden können. Die bei der Auswahl geeigneter Materialien zu berücksichtigenden Aspekte werden im Folgenden diskutiert.

Der wichtigste Aspekt ist die Sensitivität über den gesamten, zu erwartenden Temperaturbereich der entsprechenden Anwendung ( $\rightarrow T_{\min}, T_{\max}$ ). Handelt es sich bei dieser um ein stationäres System, so muss die Abklingzeit kleiner als die schnellsten, zu erwartenden Temperaturänderungen sein, um diese überhaupt auflösen zu können ( $\rightarrow \tau_{\max}$ ). Die Begrenzung der zeitlichen Auflösung von Detektoren kann zu einer Limitierung der geringsten Abklingzeit führen, unterhalb dieser das Messsystem nicht mehr in der Lage ist, den zeitlichen Lumineszenzverlauf aufzulösen ( $\rightarrow \tau_{\min}$ ). Einige Vorabinformationen über das Messobjekt sind daher unabdingbar.

Zahlreiche TP besitzen in niedrigen Temperaturbereichen eine hohe Signalintensität, die bei steigender Temperatur jedoch so stark abnimmt (siehe Abschnitt 3.2.3.2), dass das Material nicht oder nur eingeschränkt benutzt werden kann, obwohl die zuvor angespro-

chenen Auflösungsaspekte erfüllt sind. Klingt der TP stark multi-exponentiell<sup>19</sup> ab, so können die in Abschnitt 3.2.3 genannten, auf mono-exponentiellen Ansätzen beruhenden Modelle nicht mehr eingesetzt werden. Durch die Wahl geeigneter Spektralfilter kann dieser Einfluss oftmals reduziert werden. Stehen mehrere Spektrallinien zur Verfügung, so kann durch Wahl der kurzwelligeren Bande der Einfluss der Schwarzkörperstrahlung reduziert werden.

Die Sensoreigenschaft darf nicht von Prozessbedingungen, wie sich ändernden Drücken oder Variationen der Gasphasenzusammensetzung abhängen. Es ist ferner sicherzustellen, dass der Phosphor weder mit dem Substrat reagiert noch aufgrund physikalischer Prozesse, wie beispielsweise der Festkörperdiffusion, seine Eigenschaften ändert.

### 3.2.5. Quellen systematischer Fehler

Die Annahme eines idealen Messsystems kann aufgrund zahlreicher Aspekte nicht auf ein reales System übertragen werden. Im Bezug auf die Phosphor-Thermometrie findet sich in [29] eine Kategorisierung der Ursachen systematischer Fehler in sechs Fehlerkategorien. Diese Einteilung behält auch in dieser Arbeit Gültigkeit. Es wurden keine grundsätzlich neuen Aspekte hinzugefügt. Durch die in dieser Arbeit vorgenommene Erweiterung auf ein zweidimensionales Messsystem erhalten einzelne Aspekte einen noch größeren Einfluss als in [29] diskutiert. Bevor die nachfolgenden Abschnitte Bezug auf diese Quellen systematischer Fehler nehmen, seien diese genannt.

#### Fehlerkategorie 1: Thermische Wechselwirkungen

- Nicht eintretendes thermisches Gleichgewicht zwischen Messobjekt und Phosphor oder Phosphor und Kalibrierthermometer
- Rückwirkung des Phosphors auf den thermischen Zustand des Messobjektes
- Erwärmung des Phosphors durch die Anregung

#### Fehlerkategorie 2: Photophysikalische Eigenschaften des Phosphors

- Einflüsse der Übertragungsfunktion des Phosphors
- Parameter, die die Übertragungsfunktion beeinflussen:
  - Diffusionsprozesse durch Wärmebehandlungen
  - Chemische und physikalische Umgebung
  - Anregung

#### Fehlerkategorie 3: Detektionssystem und Interferenzen

- Einflüsse der Übertragungsfunktion des Detektionssystems
- Parameter, die die Übertragungsfunktion beeinflussen

---

<sup>19</sup>Das Lumineszenzabklingverhalten kann nicht mehr mit einer einzigen Exponentialfunktion abgebildet werden.

- Bewegungen des Messobjektes während der Detektion
- Optische und elektromagnetische Interferenzen

**Fehlerkategorie 4: Algorithmus zur Datenreduktion**

**Fehlerkategorie 5: Abgleich skalarer Größen aus Kalibrierung und Messung**

**Fehlerkategorie 6: Systematischer Fehler des Kalibrierthermometers**

### 3.3. Experimenteller Aufbau

Die im Zusammenhang mit der Phosphor-Thermometrie genutzte Messmethode basiert ausschließlich auf der Auswertung der temperaturabhängigen Abklingzeit (Abschnitt 3.2.3.1), da sich diese Methode durch eine gleichmäßige Sensitivität und Robustheit gegenüber Störeinflüssen auszeichnet.

Dieser Abschnitt geht auf die verwendeten Proben, den Aufbau des Kalibrier-Versuchsstandes, sowie die eingesetzten Detektoren ein.

#### 3.3.1. Verwendete Phosphore

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden vornehmlich mit dem Leuchtstoff Magnesium-Fluorogermanat dotiert mit Mangan<sup>20</sup> ( $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$ ) durchgeführt, da dieser Phosphor eine Sensitivität über einen sehr breiten Temperaturbereich (von 4 [16] bis 1000 K) aufweist und in der Vergangenheit ausführlich in [28] charakterisiert wurde. In den Untersuchungen konnten keine signifikanten Quersensitivitäten auf die umgebende Gasphase oder den Druck nachgewiesen werden. Die ersten thermometrischen Untersuchungen mit diesem Material wurden 1987 [160] durchgeführt.

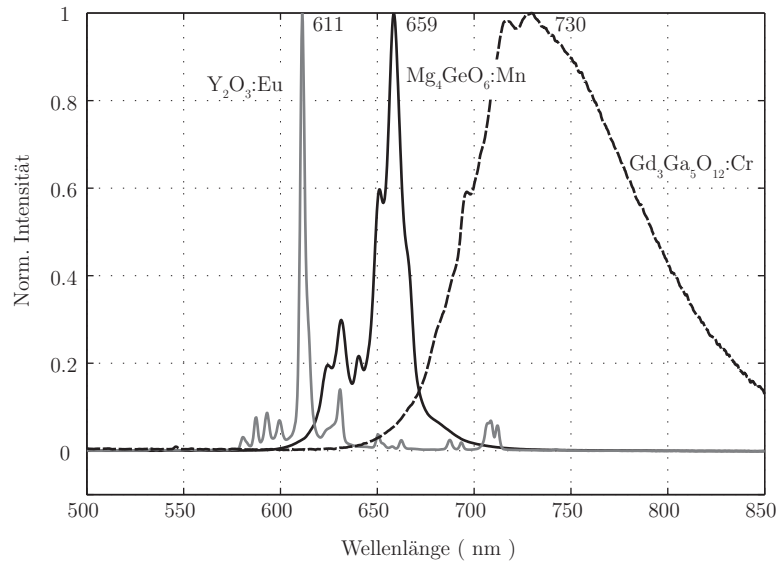
Ein weiteres, oftmals zur Oberflächenthermometrie eingesetztes Material ist Yttriumoxid dotiert mit Europium<sup>21</sup> ( $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ ) [35, 124]. Diesem Material wurde eine starke Sensitivität auf die Sauerstoffkonzentration in der umgebenden Gasphase nachgewiesen [25], was in Kombination mit  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$  zur simultanen Bestimmung von Temperaturen und oberflächennahen  $\text{O}_2$ -Konzentrationsmessungen ausgenutzt werden sollte. Ferner wurde Gadolinium-Galliumoxid dotiert mit Chrom ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}$ ) eingehend untersucht, da sich dieses Material durch seine hohe Sensitivität über einen für technische Anwendungen interessanten Temperaturbereich auszeichnet.

Das Mangan-Ion des Phosphors  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$  absorbiert über das gesamte UV-Spektrum und seine Emissionsspeaks liegen bei 631 und 659 nm. Die Probe  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}$  wurde mit 308 und 266 nm, die Probe  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  wurde ausschließlich mit UV-Licht bei 266 nm angeregt. Eine vergleichende Darstellung der normierten Emissionsspektren zeigt Abb. 3.4.

---

<sup>20</sup>Produktname SV067, OSRAM, MÜNCHEN

<sup>21</sup>PHOSPHOR TECHNOLOGY LTD., Stevenage, UK



**Abbildung 3.4.:** Normierte Darstellung der Emissionsspektren von  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  und  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}$

Neben diesen beiden kommerziell erhältlichen Phosphoren wurden in Kooperation mit dem Institut für anorganische Festkörperchemie der TU Darmstadt eine Reihe weiterer Materialien hergestellt und untersucht. Eine Übersicht über die hergestellten Materialien bietet Tabelle 3.1. Bei diesen Untersuchungen wurde der Einfluss unterschiedlicher Gitter- und Dotierungsatome, sowie die Konzentration der jeweiligen Bestandteile variiert und überprüft. Durch Variation dieser Parameter wurde die Anzahl der zu untersuchenden Proben nochmals erheblich erhöht. Sofern die Materialien hervorzuhebende Eigenschaften aufzuweisen haben, sind diese in Abschnitt 3.5 aufgeführt.

### 3.3.2. Probenaufbereitung

In Abhängigkeit von der jeweiligen Zielsetzung, ist bei der Probenaufbereitung in drei Gruppen zu unterscheiden: hoher Probendurchsatz, hoher Temperaturbereich und hohe Genauigkeit.

Die Untersuchung der großen Anzahl unterschiedlicher Proben (Tabelle 3.1) wurde in einem Scan-Ofen durchgeführt. In diesem Falle wurden die TP mit einem chemischen Binder (ZYP COATINGS INC., USA, HPC BINDER) in einem Volumenverhältnis von 1:1 vermischt und mittels Pinsel auf ein fettfreies 1,5 mm dickes Stahlsubstrat<sup>22</sup> aufgetragen. Dieser Binder hat den Vorteil, dass er einfach aufgetragen und rückstandslos von dem Substrat entfernt werden kann. Die Homogenität der Schichten spielte bei diesen Punktmessungen keine besondere Rolle.

Um bei der Probenuntersuchung im oberen Temperaturbereich ( $>1000 \text{ K}$ ) mögliche Wechselwirkungen, wie beispielsweise Diffusionsprozesse zwischen Binder, Substrat und TP ausschließen zu können, wurden in diesen Fällen reine Pulverproben untersucht. Die

<sup>22</sup>Materialnummer: 1.4301



**Tabelle 3.1.:** An der TU Darmstadt hergestellte TP

$\text{BaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$	$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}$	$\text{LiAl}_5\text{O}_8 : \text{Fe}^3$	$\text{YPO}_4 : \text{CrCl}_3$
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Cr}^{3+}$	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$	$\text{LiAl}_5\text{O}_8 : \text{Fe}^{3+}$	$\text{YPO}_4 : \text{Eu}_2\text{O}_3$
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$	$\text{LaAlO}_3 : \text{Eu}^3$	$\text{LiAl}_5\text{O}_8 : \text{Mn}^{2+}$	$\text{YPO}_4 : \text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Fe}^{3+}$	$\text{LaAlO}_3 : \text{Pr}$	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^4$	$\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+}$	$\text{LaAlO}_3 : \text{Sm}^{3+}$	$\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^2$	$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9 : \text{Eu}^3$
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Sm}^{3+}$	$\text{LaEuMoO}$	$\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$	$\text{YAlO}_3 : \text{Eu}^{3+}$
$\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^3$	$\text{LaPO}_4 : \text{CrCl}_3$	$\text{SrTiO}_3 : \text{Pr} : \text{Al}$	$\text{YAlO}_3 : \text{Pr}^{3+}$
$\text{CaO} : \text{Zn}$	$\text{LaPO}_4 : \text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Eu}^{3+}$	$\text{YAlO}_3 : \text{Sm}^{3+}$
$\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}^3$	$\text{LaPO}_4 : \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9 : \text{Eu}^3$	$\text{YPO}_4 : \text{SmCl}^3$
$\text{Gd}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6 : \text{Eu}^{3+}$	$\text{LaPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$	$\text{YAlO}_3 : \text{Eu}^{3+}$	$\text{YVO}_4 : \text{Eu}$
$\text{Gd}_2\text{MoO}_6 : \text{Eu}^{3+}$	$\text{LaPO}_4 : \text{SmCl}^3$	$\text{YAlO}_3 : \text{Pr}^{3+}$	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$
$\text{Gd}_2\text{WO}_6 : \text{Eu}^{3+}$	$\text{LaVO}_4 : \text{Eu}$	$\text{YAlO}_3 : \text{Sm}^{3+}$	$\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$

pulverförmigen Phosphore wurden hierzu leicht in kleine Bohrungen, einer aus hochwärmefestem Edelstahl<sup>23</sup> bestehenden Halterung, gepresst.

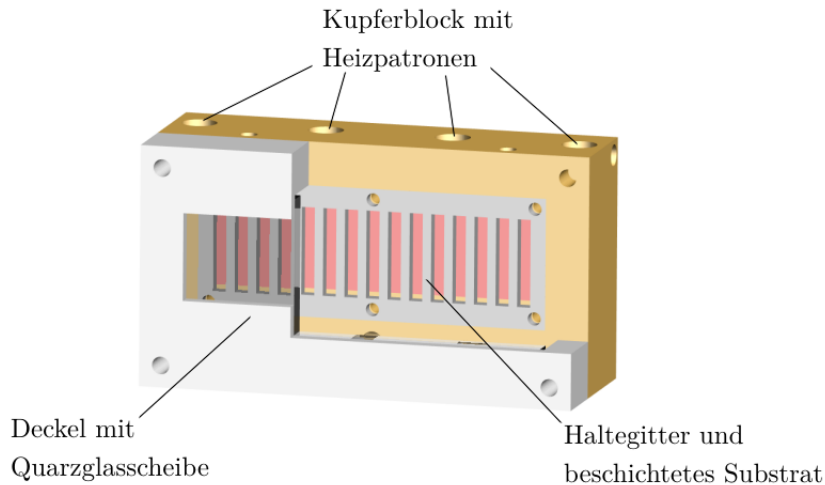
Lag der Fokus auf einer hohen Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Untersuchung ausgewählter Materialien, so wurden diese Phosphore in homogenen Schichten aufgetragen und im Rohrofen untersucht. Zur Erzeugung der Schichten, mittels des in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Einbindens oder Aufsprühens, kam der hochtemperaturbeständige Lack SP-115 (VHT, USA) zum Einsatz. Die Schichtdicke wurde mittels eines Wirbelstrom-Schichtdickenmessgeräts auf ca.  $8 - 15 \mu\text{m}$  bestimmt, die Homogenität wurde nicht quantifiziert. Unter Annahme einer räumlich homogenen Anregung, kann die räumliche Verteilung der Signalintensität als Maß für die Beschichtungshomogenität herangezogen werden.

### 3.3.3. Kalibrier- und Messaufbau

Zur Bestimmung der Temperatur-Abklingzeit-Charakteristik werden die Proben unter definierten Randbedingungen bei verschiedenen Temperaturen vermessen. Hierbei wird sichergestellt, dass ein direkter Kontakt der Probe mit dem Referenzthermoelement besteht. Die untere Grenze des Temperaturbereichs stellt stets die Raumtemperatur dar. Die obere Grenztemperatur ist entweder durch den Tiefpasscharakter des Detektionssystems festgelegt oder an dem Punkt erreicht, ab dem keine Lumineszenz mehr detektiert werden kann.

Bei diesen Messungen ist zwischen zwei prinzipiellen Ansätzen zu unterscheiden: Bestand die Anforderung in der Untersuchung vieler Proben, so wurden diese mit Hilfe eines Scan-Ofens durchgeführt. Im Wesentlichen besteht dieser aus einem Kupferblock, dessen vier Heizpatronen (140 W bei 230 V, HS Heizelemente GmbH, Fridingen) mit einem Mikroprozessor-Temperaturregler HT MC1 (HORST GMBH, LORSCH) angesteuert wurden. Das austauschbare Stahls substrat wird dabei mit einem Gitter an den Block

<sup>23</sup>Materialnummer: 1.4841



**Abbildung 3.5.:** Scan-Ofen für 15 Phosphorproben, Isolierung nicht dargestellt.

gepresst und im eingebauten Zustand beschichtet. Der mit einer Quarzglasscheibe (PECO GMBH) versehene Deckel reduziert die konvektiven und die den Ofen umschließende Faserkeramik die Wärmeleitungs-Verluste. Die Vorteile des in Abb. 3.5 dargestellten Ofen sind seine optische Zugänglichkeit für alle 15 Proben und die geringe thermische Trägheit. Als Temperaturreferenz wurde ein Thermoelement vom Typ K, dessen maximaler Fehler mit  $\Delta t = \pm 1,5^\circ\text{C}$  für  $t < 375^\circ\text{C}$  und mit  $\Delta t = \pm 0,004 \cdot t$  für  $t > 375^\circ\text{C}$  angegeben war, verwendet.

Für den Fall, dass einzelne Phosphore zur Thermometrie genutzt werden sollten, und daher sehr genaue Referenzmessungen benötigt wurden, wurde ein Substrat beschichtet und dieses in der Halterung des Probenrohrs (Abb. 3.6) aus hochwarmfestem Edelstahl fixiert. Bei den Untersuchungen im Probenrohr konnte der direkte Kontakt zwischen der Probe und dem Referenzthermoelement vom Typ N, dessen maximaler Fehler mit  $\Delta t = \pm 2,5^\circ\text{C}$  für  $t < 333^\circ\text{C}$  und mit  $\Delta t = \pm 0,0075 \cdot t$  für  $t > 333^\circ\text{C}$  angegeben ist, sichergestellt werden. Mittels der Anschlüsse für Gaszu- und abführung konnte die Zusammensetzung der Gasphase sowie der Absolutdruck<sup>24</sup> im Innern eingestellt werden. Hierbei kamen Massendurchflussregler (BRONKHORST) und Nadelventile (SWAGELOK) zum Einsatz. Dieser Aufbau stellt ein kontinuierlich durchspültes System dar, das ohne vorherige Evakuierung eingesetzt werden kann. Um die Temperaturabhängigkeit der Probe untersuchen zu können, wurde das gesamte Probenrohr in einen Rohrofen mit sehr homogener Temperaturverteilung (CARBOLITE GMBH, CTF 12/100/900, D<sub>i</sub>: 105 mm, L: 900 mm,  $T_{\text{max}} = 1473\text{ K}$ ) eingeführt und erneut untersucht.

### 3.3.4. Anregung

Ein im gütegeschalteten Pulsbetrieb verwendeter Nd:YAG-Laser (NEWPORT, QUANTA RAY INDI, 10 Hz) wurde zur Anregung der Phosphoreszenz verwendet. Dieser Laser ist

<sup>24</sup>Die Druckauslegung des Probenrohrs basiert den in [128] berechneten Werte.

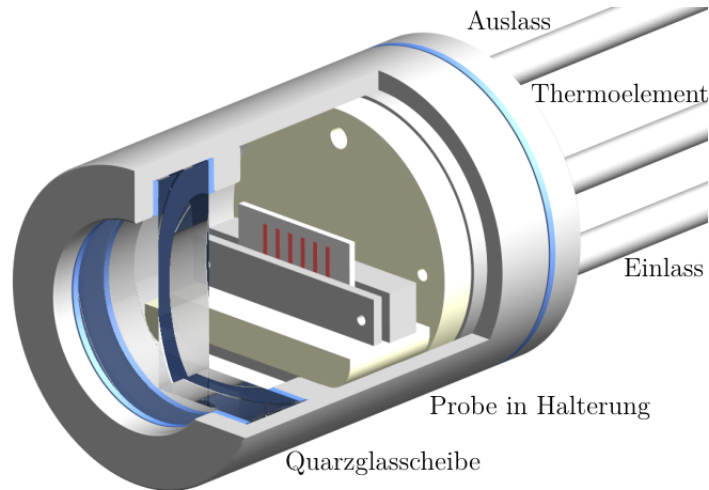


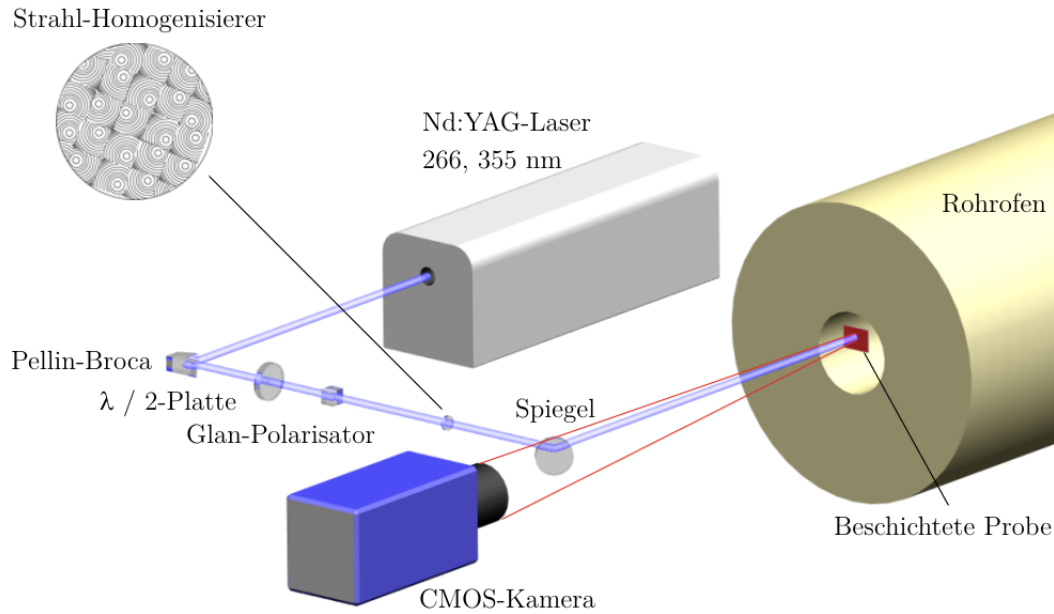
Abbildung 3.6.: Probenrohr

mit einer spektralen Linienbreite von  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ , einer Pulsdauer von 5–8 ns bei 1064 nm und Pulsleistungen von 100 mJ bei 355 nm bzw. 55 mJ bei 266 nm spezifiziert [135]. Die Fundamente von 1064 nm wurde mittels frequenzverdoppelnder KD\*P-Kristalle auf die entsprechende Wellenlänge von 266 bzw. 355 nm verdoppelt bzw. verdreifacht. Die spektrale Trennung wurde mit zwei im Laser verbauten dichroitischen Spiegeln und einem nachgeschalteten Pellin-Broca-Prisma realisiert. Die Polarisation des  $\varnothing 9 \text{ mm}$  großen Laserkristalls ist vertikal. Die Pulsenergie konnte mithilfe der Kombination einer  $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und eines Glan-Polarisators angepasst werden. Der Gesamtaufbau ist in Abb. 3.7 dargestellt. In Anlehnung an [29] wurde die Pulsenergie der unfokussierten Anregung bei Punktmessungen nach dem Durchgang durch eine Apertur von 1 mm auf  $175 \mu\text{J}$  angepasst. Die Entfernung der Apertur zur Probe betrug etwa 1,2 m. Die Pulsenergien wurden mit einem pyroelektrischen Energiemesskopf (GENTECH-EO, QE25-SP-S-MB) bestimmt.

Bei flächiger Anregung ( $4 \text{ mJ/cm}^2$ ) kamen weiterhin Strahlhomogenisierer (HOLO OR, ISRAEL, Apertur  $\varnothing 9 \text{ mm}$ , Streuwinkel  $0,68^\circ$ , beidseitige Antireflexbeschichtung) zum Einsatz, die so ausgelegt wurden, dass nach einer Lauflänge von 1,5 m von einem homogenen Top-Hat-Profil ausgegangen werden kann.

### 3.3.5. Detektion

In dieser Arbeit kamen zwei verschiedene Detektoren zur Aufnahme des zeitabhängigen Phosphoreszenzsignals zum Einsatz: Zur Charakterisierung der zahlreichen Proben wurden Photomultiplier [29], für flächige Messungen eine CMOS-Hochgeschwindigkeitskamera verwendet. Ferner kam eine Infrarot-Hochgeschwindigkeitskamera und zur Aufnahme der Emissionsspektren ein Mini-Spektrometer zum Einsatz.

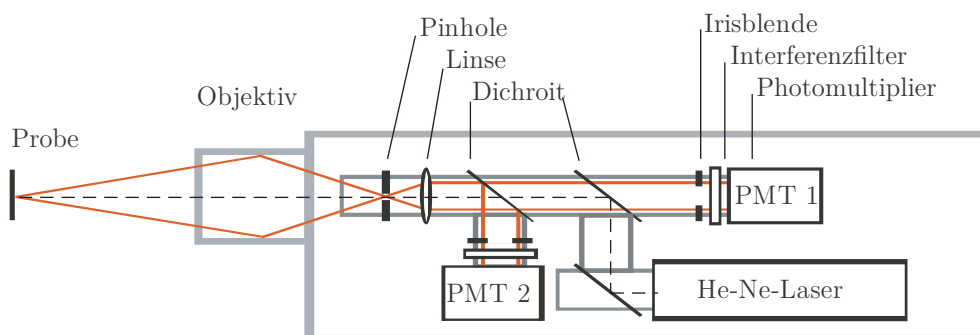


**Abbildung 3.7.:** Gesamtaufbau bestehend aus frequenzverdrei- bzw. vervierfachen Nd:YAG Laser, Optiken, sowie der beschichteten Probe im Rohröfen.

### 3.3.5.1. 0D-Detektor: Photomultiplier

Die in Abb. 3.8 gezeigte Detektionseinheit besteht aus einem Fotoobjektiv (NIKKOR, 85 mm,  $f/1.4$ ), einer Lochblende ( $d = 100 \mu\text{m}$ ), einer plankonvexen Linse ( $f = 30 \text{ mm}$ ) und zwei Photomultipliern (HAMAMATSU, H6780-20). Das Objektiv dient dabei der Abbildung der Bildebene auf die Lochblende, die wiederum als räumlicher Filter dient. Die sich dadurch ergebende räumliche Auflösung beträgt  $< 0,8 \text{ mm}^2$ . Die Linse parallelisiert das einfallende Licht, um die photosensitive Schicht der Photomultiplier (PMT) homogen ausnutzen zu können.

Um den zeitlichen Verlauf zweier Emissionslinien bzw. zweier Phosphore simultan aufnehmen zu können, wurden zwei PMT in die Detektionseinheit integriert. Zur spektralen Trennung der Signale kamen dichroitische Spiegel und entsprechende Interferenzfilter zum Einsatz.



**Abbildung 3.8.:** Detektionseinheit mit zwei Photomultipliern, Justagelaser und Optiken.

Einsatz. Relative Abweichungen der Intensitäten konnten mit Irisblenden abgeglichen werden. Der He-Ne-Laser (633 nm) diente der Justage auf das entsprechende Messobjekt [161]. Mittels eines Eingangswiderstandes von 512 Ohm am digitalen Oszilloskop (TEKTRONIX, TDS5032B, Abtastrate 5 GB/s) wurde der Photostrom von max. 100  $\mu\text{A}$  in eine Spannung gewandelt und eingelesen. Insbesondere bei größeren Zeitskalen konnte durch eine geräteinterne Mittelung<sup>25</sup> das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich angehoben werden.

### 3.3.5.2. 2D-Detektor: CMOS-Hochgeschwindigkeitskamera

Eine Erweiterung von einer Punkt- auf eine zweidimensionale -Messtechnik konnte durch den Austausch der PMT-Detektionseinheit durch eine Hochgeschwindigkeitskamera erreicht werden. Durch die Aufnahme des flächigen Abklingens ist es möglich, jedem Pixel eine Abklingzeit, und somit eine Temperatur, zuzuordnen. Als Detektor diente eine CMOS-Kamera mit einem Fotoobjektiv (ZEISS, 85 mm, f/1.4), deren Aufbau und Eigenschaften im Folgenden beschrieben werden sollen.

Die eingesetzte 12 bit CMOS<sup>26</sup> Hochgeschwindigkeitskamera (LAVISION, HIGH SPEED STAR 6) hat einen Chip von  $1024 \times 1024$  Pixel, eine Pixelgröße von  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  und einen Füllfaktor<sup>27</sup> von 0,6, woraus sich je nach Arbeitsabstand eine Pixelauflösung von 250-300  $\mu\text{m}$  ergab.

Der gesamte Chip kann bis zu einer Kamerafrequenz von 5,4 kHz ausgelesen werden, wobei für  $64 \times 16$  Pixel die max. Bildfrequenz bei 675 kHz liegt. Diese hohen Bildwiederholraten in Verbindung mit den entsprechen hohen Auslesegeschwindigkeiten sind nur möglich, da jedes Pixel, aufgrund seiner eigenen Schaltung inkl. Zwischenspeicher und Verstärker, als unabhängig von den benachbarten Pixel betrachtet werden kann. Sie werden daher auch als aktive Pixelsensoren (APS<sup>28</sup>) bezeichnet. Jeder Pixel besteht aus einer Photodiode und mindestens drei Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren (MOSFET<sup>29</sup>). Die Spannungen einzelner Pixel werden von einer Gruppe verschalteter Analog-Digital-Wandler (ADC<sup>30</sup>) digitalisiert. Eine in das Kamerasystem integrierte Dunkelbild-Korrektur ist über die Software (LAVISION, DAVIS 7.2.2) auszuschalten, da diese das gesamte Bild in nicht-reproduzierbarer Weise beeinflusst [158].

Wie in Untersuchungen gezeigt werden konnte, handelt es sich bei vielen der CMOS APS um Detektoren mit nichtlinearem Verhalten [71, 77], wobei jedem Pixel ein charakteristischer nichtlinearer Verlauf zugeordnet werden kann, was bei quantitativen Messungen zu berücksichtigen ist. Dem in [158] gemachten Vorschlag zur Handhabung und pixelbasierten Charakterisierung und Korrektur wird daher gefolgt. Zur Erstellung der pixelbasierten Korrekturfunktionen wurde eine Ulbricht-Kugel (GIGAHERTZ-OPTIK,

<sup>25</sup>Der high resolution mode des Oszilloskops nutzt die durch Oversampling aufgezeichnete Mehrinformation zur Anhebung des Signal-Rausch-Verhältnisses aus.

<sup>26</sup>CMOS: complementary metal-oxide semiconductor

<sup>27</sup>Der Füllfaktor eines Pixels ist definiert als das Verhältnis der optisch empfindlichen Fläche zur Gesamtfläche des Pixels.

<sup>28</sup>APS: active-pixel sensor

<sup>29</sup>MOSFET: metal oxide semiconductor field-effect transistor

<sup>30</sup>ADC: analog-to-digital converter

UMBB-300) verwendet. Es handelt sich dabei um eine kalibrierte Lichtquelle, die von einer 100 W Wolfram-Halogen-Gleichstromlampe beleuchtet ist. Über einen manuell verstellbaren Spalt zwischen Lampe und Kugel kann die Leuchtintensität angepasst werden. Die Linearität des Systems wurde mit dem zuvor beschriebenen PMT verifiziert.

Zur Kalibrierung wurde die Kamera bei 5,4 kHz ohne Objektiv in einer Abschirmung mit einem Abstand von acht Radien des Öffnungsdurchmessers der Ulbricht-Kugel gegenüber dieser positioniert. Da die Temperatur der Hochgeschwindigkeitskamera einen Einfluss auf den Dunkelstrom hat, wurde die Messung erst nach zwei Stunden nach dem Einschalten begonnen und eine ausreichende Belüftung des Gesamtaufbaus während der Messung sichergestellt.

### 3.3.5.3. Infrarot-Hochgeschwindigkeitskamera

Um einen möglichen Wärmeeintrag des UV-Lasers auf das Messobjekt untersuchen zu können, kam eine Infrarot-Hochgeschwindigkeitskamera (THERMOSENSORIK GMBH, CMT256MHS) als Referenzmesstechnik zum Einsatz [137]. Diese detektiert die integrale Infrarotwärmestrahlung im Wellenlängenbereich von  $3,5 - 5,1 \mu\text{m}$ . Bei einem auf  $16 \times 16$  Pixel reduzierten Bildformat liegt die maximale Bildwiederholrate der 14 bit-Kamera bei 19,8 kHz. Die bei den Messungen erreichte Pixelauflösung beträgt  $200 \mu\text{m}$ . Die kleinste messbare Temperaturdifferenz wird durch den NETD<sup>31</sup>-Wert beschrieben und beträgt 15 mK. Zur Kalibrierung des Messaufbaus, wurde ein am Messobjekt angebrachtes Oberflächenthermoelement (NEWPORT ELECTRONICS GMBH, SA1XL, Typ K) genutzt, dessen Akkuratheit mit  $\pm 2,5 \text{ K}$  angegeben ist. Die prinzipielle Realisierbarkeit des zeitlichen Auflösens eines gepulsten Wärmeeintrags wurde anhand von IR-Pulsen bei 1064 nm erfolgreich sichergestellt.

### 3.3.5.4. Mini-Spektrometer

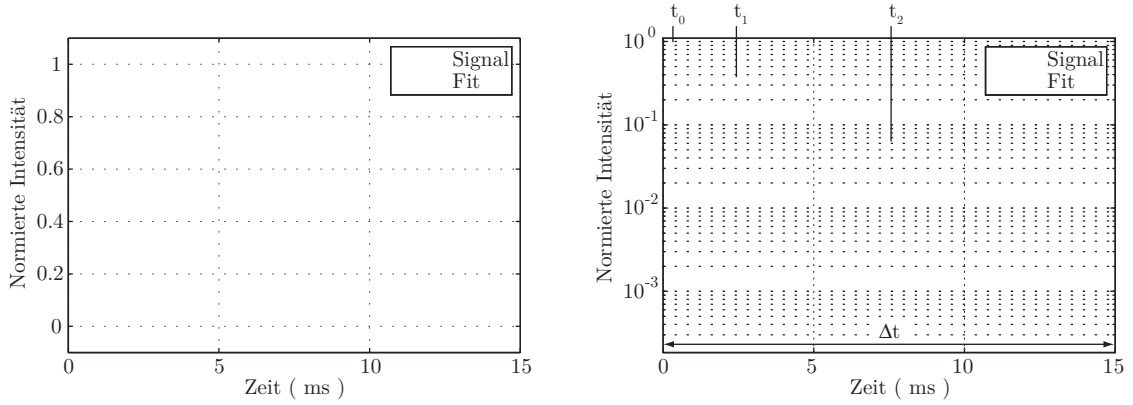
Die Emissionsspektren der Proben wurden mittels eines Mini-Spektrometers (STELLAR NET, STE-EPP2000-C) in einem Spektralbereich von 200 bis 850 nm aufgenommen. Mit einem Gitter von 600 Linien/mm und einem Eintrittsspalt der Breite  $50 \mu\text{m}$  ergab sich die maximale Auflösung zu 1,5 nm. Die spektrale Kalibrierung war mittels drei werksseitig festgelegten Koeffizienten möglich. Die spektrale Übertragungsfunktion wurde mittels des kalibrierten Emissionsspektrums der Ulbricht-Kugel bestimmt und in der Spektrometer-Software in einer modifizierten NIST<sup>32</sup>-Datei hinterlegt, so dass die Daten geräteintern korrigiert werden konnten. Die Spektren wurden von einem CCD<sup>33</sup>-Zeilendetektor mit 2048 Pixel aufgenommen und von einem 16 bit-ADC digitalisiert. In der Regel wurden für jede Probe 100 Spektren bei einer Belichtungszeit von 5 ms aufgenommen und anschließend gemittelt, wohingegen von sehr intensitätsschwachen Proben bis zu 2000 Spektren aufgenommen werden mussten.

---

<sup>31</sup>NETD: noise equivalent temperature difference

<sup>32</sup>NIST: NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY

<sup>33</sup>CCD: charge-coupled device



**Abbildung 3.9.:** Normierter Abklingverlauf von  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$  bei 360 K mit mono-exponentiellem Fit ( $c_1 = 0.75$ ,  $c_2 = 2.5$ ). Einzelschussverlauf eines Pixels der CMOS-Kamera bei 150.000 Hz, linear (links) und logarithmisch (rechts).

## 3.4. Auswertung

Zur Bestimmung der Temperatur muss der zeitabhängige Abklingverlauf eindeutig auf die Vergleichsgröße  $\tau$  (Gl. (2.49)) zurückgeführt werden, die dem Abgleich von Kalibrierung und Messung dient. Diese Eindeutigkeit kann jedoch nur für mono-exponentielle Verläufe gewährleistet werden. Da dies bei den wenigsten Phosphoren der Fall ist, kommt in dieser Arbeit der in [27] beschriebene Algorithmus zum Einsatz, der die Vergleichsgröße stets auf den gleichen zeitlichen Bereich beschränkt.

### 3.4.1. Algorithmus

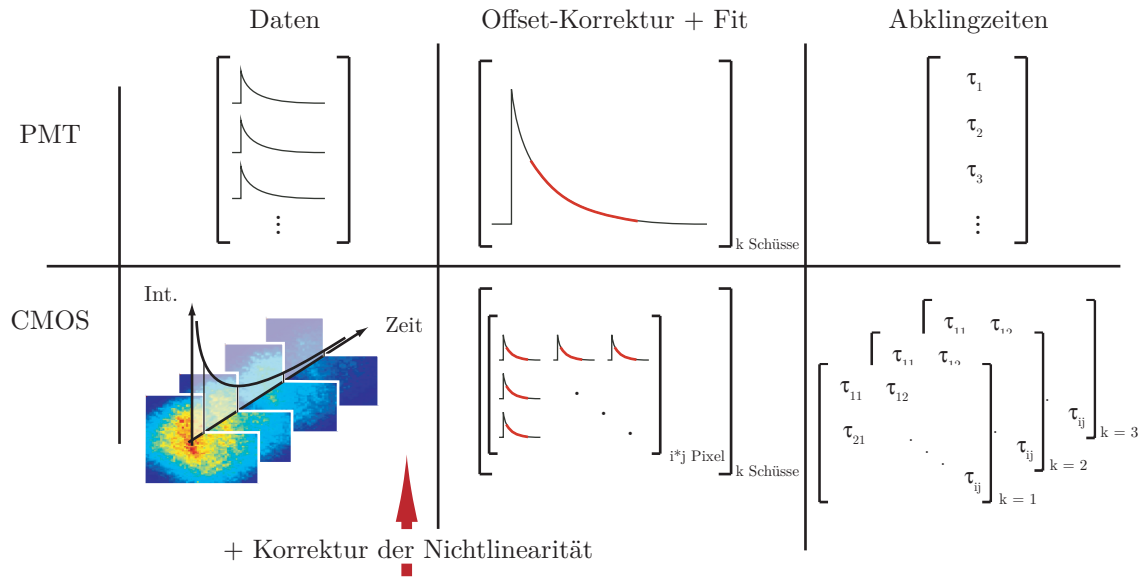
Der gemessene Abklingverlauf wird durch

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + I_{\text{offset}} \quad (3.1)$$

beschrieben und vor der Datenreduktion durch Subtraktion des zeitlichen Mittelwertes der Signalintensität ( $I_{\text{offset}}$ ) vor dem Anregungszeitpunkt  $t_0$  hintergrundkorrigiert. In Abb. 3.9 ist die zeitaufgelöste normierte Signalintensität eines Einzelschusses und des mono-exponentiellen Fits dargestellt. Bei der Bestimmung der Abklingzeit kommt ein Fit-Fenster zum Einsatz, dessen zeitliche Position durch

$$\begin{aligned} t_1 &= t_0 + c_1 \cdot \tau, \\ t_2 &= t_0 + c_2 \cdot \tau \end{aligned} \quad (3.2)$$

begrenzt und von der Abklingzeit  $\tau$  bzw. den Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  abhängig ist. Da  $\tau$  zu Beginn nicht bekannt ist, wird ein Startwert  $\tau_0 = c_0 \cdot \Delta t$  ermittelt, der von der Länge des Aufnahmezeitfensters  $\Delta t$  und der Konstanten  $c_0$  abhängt. Die Bestimmung der Abklingzeit innerhalb des iterativ angepassten Fit-Fensters erfolgt mittels des Levenberg-Marquard-Algorithmus. Die Konstanten werden für einen Phosphor, unter Abwägung



**Abbildung 3.10.:** Vergleichende Darstellung der Auswertung von PMT- und CMOS-Daten.

zwischen geringem systematischen und geringem statistischen Fehler<sup>34</sup>, festgelegt und für Kalibrierung und Messung konstant gehalten [27]. Die bei der Datenreduktion entstehenden Fehler werden durch die in Abschnitt 3.2.5 eingeführte Fehlerkategorie 4 berücksichtigt. Zur Auswertung der Abklingverläufe von  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$  wurden die Konstanten wie folgt festgelegt:  $c_0 = 0,05$ ,  $c_1 = 0,75$  und  $c_2 = 2,5$ .<sup>35</sup>

Zur Charakterisierung der zahlreichen TP-Proben kam in der Regel der PMT-Detektor zum Einsatz, weshalb die Datenreduktion exakt der in [29] beschriebenen Vorgehensweise entsprach. Die mit der Erweiterung auf ein zweidimensionales Messsystem verbundenen Anpassungen der Auswerte-Routine sind im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

### 3.4.2. Auswertung der CMOS-Daten

Ist die Frequenz der CMOS-Kamera so hoch gewählt, dass sie das zeitliche Phosphoreszenzabklingverhalten diskretisieren kann, so kann jedem Pixel eine Abklingzeit  $\tau$  gemäß Gl. (3.1) zugeordnet werden. Aufgrund der Nichtlinearität des CMOS-Chips werden die Rohdaten um die Abweichung korrigiert. Zur Ermittlung der Abweichungen wurde der in Abschnitt 3.3.5.2 beschriebene Aufbau genutzt. Der sich daraus ergebende nichtlineare Verlauf eines jeden Pixels wird durch Polynome dritter Ordnung beschrieben, die vor der Datenreduktion zur Korrektur der Rohdaten genutzt werden. Die durch die Nichtlinearität des Detektors verursachten systematischen Fehler sind der Fehlerkategorie 3 zuzuordnen (Abschnitt 3.2.5).

<sup>34</sup>Die Festlegung der Konstanten basiert auf der Minimierung der Standardabweichung der Abklingzeiten.

<sup>35</sup>Die Konstanten zur Auswertung der mit der PMT-Detektionseinheit aufgezeichneten  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$ -Abklingverläufe wurden von [29] auf  $c_0 = 0,1$ ,  $c_1 = 1$  und  $c_2 = 4$  festgelegt.



Der in Abb. 3.10 dargestellte Vergleich der beiden Auswertekonzepte macht deutlich, dass der Informationsgewinn durch die Erweiterung auf ein zweidimensionales Temperatur-Messsystem mit einem erheblichen Anstieg an Messdaten bzw. Auswertezeiten einhergeht. Der Datenumfang steigt mit dem genutzten Bildbereich und der Kamerafrequenz an und sinkt mit der Abklingzeit. Die ermittelten Abklingzeit-Matrizen können unter Einbeziehung von Referenzkurven (Abschnitt 3.5.1.2) in Temperaturen konvertiert werden.

## 3.5. Charakterisierung und Ergebnisse

In den nachfolgenden Abschnitten wird zunächst das Messsystem hinsichtlich seiner Präzision und Akkuratheit charakterisiert und die wichtigsten Einflussparameter auf die Messtechnik identifiziert, bevor auf ausgewählte Messergebnisse eingegangen wird. Die Gegenüberstellung der mit der CMOS-Kamera und dem PMT aufgenommenen Daten zeigt das Potential dieser zweidimensionalen Messtechnik zur Oberflächenthermometrie.

### 3.5.1. Charakterisierung des Messsystems

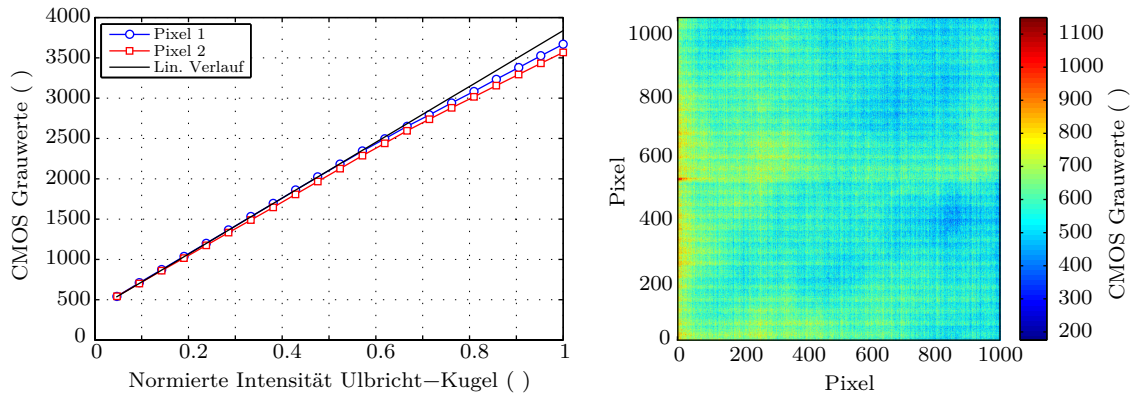
Zunächst wird die Nichtlinearität des CMOS-Chips aufgezeigt und der Ansatz zur Korrektur vorgestellt, bevor als erstes Ergebnis die mit der CMOS Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommene Referenzkurve einer PMT-Referenzkurve gegenüber gestellt wird.

#### 3.5.1.1. Nichtlinearität der CMOS-Kamera

Um quantitative Messungen mit der nichtlinearen CMOS-Hochgeschwindigkeitskamera durchführen zu können, wurden die Abweichungen anhand einer kalibrierten Lichtquelle quantifiziert und Polynome zur Korrektur aufgestellt [14]. Hierzu kam der in Abschnitt 3.3.5.2 beschriebene Versuchsaufbau mit der Ulbricht-Kugel zum Einsatz. Zur zeitlichen Mittelung wurden an jedem Messpunkt 200 Bilder aufgenommen; die kamerainterne Dunkelbild-Korrektur blieb dabei ausgeschaltet.

In Abb. 3.11 (links) sind die Grauwerte zweier Pixel mit gleichem Offset über der normierten Ulbricht-Kugel-Intensität dargestellt. Die normierte Pixel-zu-Pixel Standardabweichung der Grauwerte variiert zwischen 0,35 und 2,5 % und hängt von der Intensität der Ulbricht-Kugel ab. Neben diesem pixelspezifischen Verhalten besitzt der Chip eine starke räumliche Inhomogenität. Hierzu ist in Abb. 3.11 (rechts) ein über 200 Bilder gemitteltes Hintergrundbild dargestellt, in dem eine horizontale Teilung des Chips sowie Bereiche mit hohem Offset deutlich zu sehen sind. In den Bereichen mit hohem Offset reduziert sich der dynamische Bereich von 12 auf 11 bit.

Das pixelspezifische Verhalten kann mit  $1024 \times 1024$  Polynomen dritter Ordnung beschrieben werden, die dann zur Korrektur der Rohdaten zur Verfügung stehen. Bei der Korrektur werden hohe Intensitäten stärker angehoben als geringe, was im Rahmen der Untersuchungen mit  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$  zu einer Temperaturerhöhung von bis zu 5,5 K gegenüber den unkorrigierten Daten führt. Die Nichtlinearität ist keine Funktion von Bildwiederholrate bzw. Belichtungszeit und muss daher nur einmal für eine Kamera bestimmt werden.



**Abbildung 3.11.:** Links sind die Grauwerte zweier Pixel mit gleichem Offset über der normierten Intensität der Ulbricht-Kugel aufgetragen. Die linke Abbildung stellt die räumliche Inhomogenität des CMOS-Chips anhand eines über 200 Schüsse gemittelten Hintergrundbildes dar.

### 3.5.1.2. 2D-Temperatur-Abklingzeit-Charakteristik

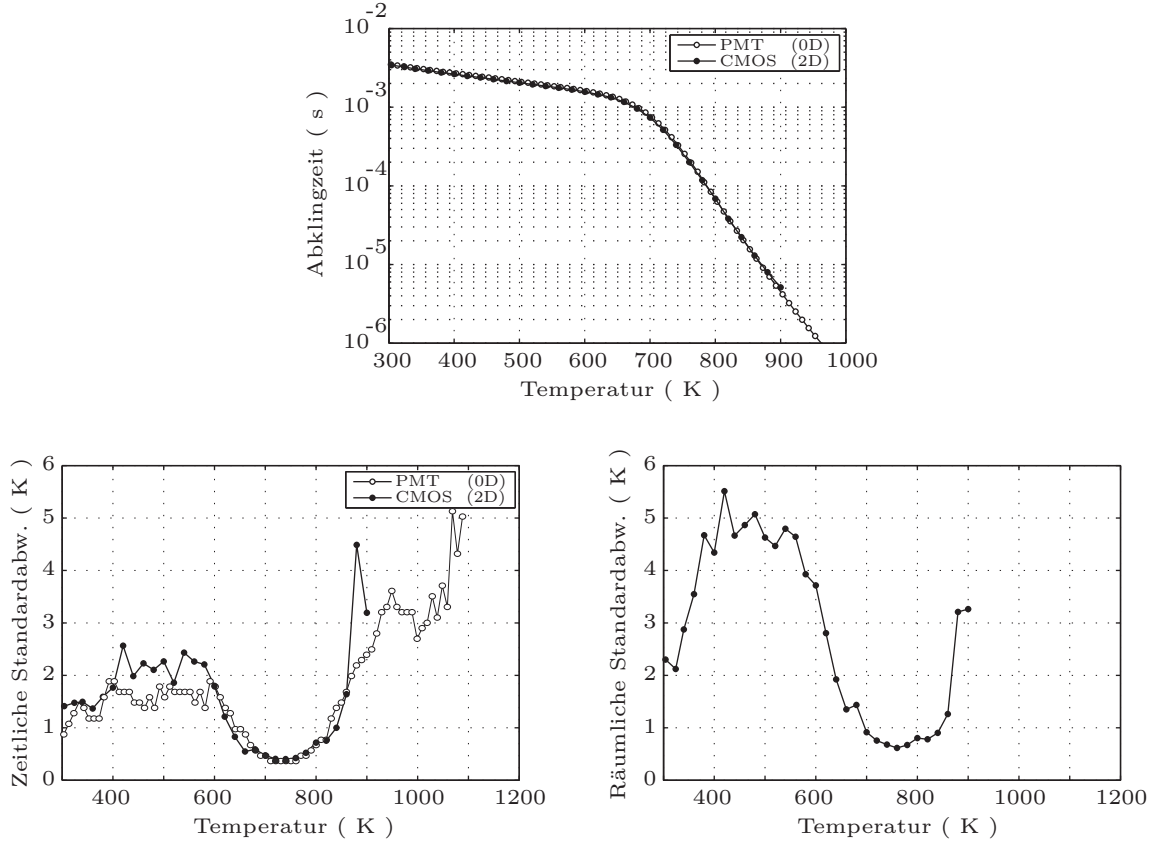
Der Einfluss der strahlungslosen Transferprozesse (Abschnitt 3.1.3.2) zeigt sich deutlich in der in Abb. 3.12 oben dargestellten Temperatur-Abklingzeit-Charakteristik bzw. Referenzkurve für  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$ , in der sich die Abklingzeit  $\tau$  über mehr als drei Zehnerpotenzen erstreckt. Ab einer Temperatur von 650 K ändert sich die Steigung der Referenzkurve aufgrund von verstärktem thermischen Quenchen, was zu einer Erhöhung der Sensitivität des TP führt.

Diese Messungen wurden gemäß des in Abb. 3.7 dargestellten Gesamtaufbaus bei abkühlendem Rohrofen (900 - 300 K) durchgeführt. An jedem Messpunkt wurden 15 Abklingverläufe mit der CMOS-Kamera aufgezeichnet [87].

Jeder einzelne Messpunkt stellt eine räumliche und zeitliche Mittelung der Abklingzeiten über alle Einzelschüsse und über einen Bereich von  $45 \times 35$  Pixel dar. Die konstante Bildwiederholrate von 150 kHz beschränkt die zeitliche Auflösung. Die minimale Abklingzeit liegt bei ca.  $5 \mu\text{s}$ , was einer Temperatur von 900 K entspricht.

Vergleicht man die CMOS- mit der von [28] aufgenommenen PMT-Referenzkurve, so stimmen die Verläufe bis auf ein Offset, das auf die unterschiedlichen Fit-Fenster bei der Auswertung (Abschnitt 3.4.1) zurückzuführen ist, sehr gut überein. Dieser vertikale Versatz hat jedoch keinen Einfluss, da jedem Messsystem seine eigene Kalibrierung zugrunde liegt. Bei vergleichbaren Signalintensitäten haben weder Belichtungszeit noch Kamerafrequenz einen Einfluss auf die Abklingzeiten.

Die statistische Bewertung des Messsystems basiert auf den in Abb. 3.12 unten dargestellten zeitlichen und räumlichen Standardabweichungen der ausgewerteten Pixel. Die linke Abbildung zeigt die zeitliche Schuss-zu-Schuss Standardabweichung gemittelt über alle Pixel. Auch hier zeigt der Vergleich mit den Schuss-zu-Schuss Standardabweichungen der PMT-Messergebnisse eine gute Übereinstimmung. Mit der ab 650 K steigenden Sensitivität sinkt die zeitliche Standardabweichung zunächst auf 0,4 K, um mit schlechter werdender Diskretisierung bei höheren Temperaturen anzusteigen.



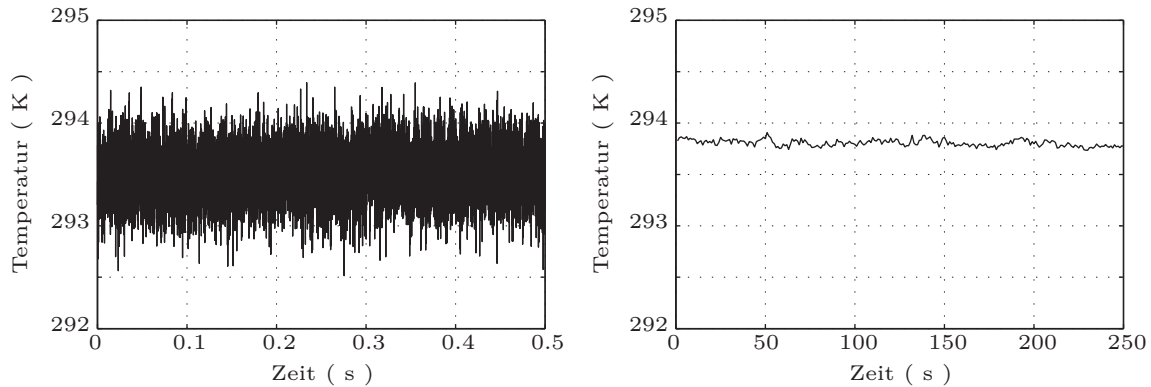
**Abbildung 3.12.:** Oben: Referenzkurve für  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6:\text{Mn}$  gemessen mit PMT und CMOS, sowie zeitliche und räumliche Standardabweichungen.

Die räumliche Pixel-zu-Pixel Standardabweichung gemittelt über alle 15 Einzelschüsse ist in Abb. 3.12 unten rechts gezeigt. Der qualitative Verlauf entspricht weitestgehend dem der zeitlichen Standardabweichung, obgleich die Werte, aufgrund der Inhomogenität von Beschichtung und Anregungslaser, etwas höher liegen.

Wie diese statistische Bewertung der Abklingzeiten zeigt, sind die Ergebnisse von CMOS- und PMT-Detektor durchaus vergleichbar. Um systematische Fehler möglichst gering zu halten, sollten für Messung und Kalibrierung die gleichen Parameter eingestellt werden.

### 3.5.2. Einflussfaktoren auf das Messsystem

In [29] wurde bereits der Einfluss der Anregungsenergie, der Dotierungskonzentration, der Abhängigkeit gegenüber der Gasphase (Absolut- und Partialdrücke) sowie die bei hohen Temperaturen ablaufende Diffusionsprozesse zwischen Substrat und Phosphor für  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6:\text{Mn}$  diskutiert; alle diese Einflussfaktoren sind der Fehlerkategorie 2 (Abschnitt 3.2.5) zuzuordnen. Darauf aufbauend werden im Folgenden weitere Einflussfaktoren diskutiert.



**Abbildung 3.13.:** Zeitlicher Verlauf der Oberflächentemperatur bei gleichzeitiger Anregung zur Phosphoreszenz, gemessen mit der Hochgeschwindigkeits IR-Kamera. Links mit hoher und rechts mit niedriger zeitlicher Auflösung.

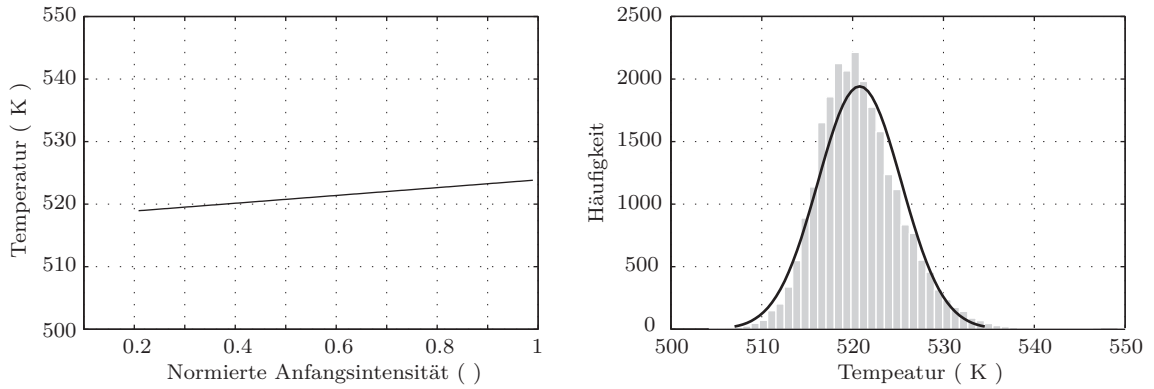
### 3.5.2.1. Thermische Rückwirkung der UV-Anregung

Um den Einfluss der Rückwirkung der Anregungsenergie auf das Messobjekt abschätzen zu können, kam die kalibrierte IR-Hochgeschwindigkeitskamera zum Einsatz. Als Messobjekt diente eine  $50\text{ }\mu\text{m}$  dicke mit  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}$  beschichteten Stahlfolie (RECORD METALL-FOLIEN GMBH). Während der Anregung (QUANTA RAY, PRO270) bei  $266\text{ nm}$ , mit einer um den Faktor 45 höheren Energie als bei vergleichbaren Messungen üblich, wurde die Oberflächentemperatur des Messobjekts mittels der IR-Kamera erfasst. Der zeitaufgelöste Verlauf der räumlich gemittelten Temperaturen ist in Abb. 3.13 für zwei Kameraeinstellungen dargestellt. Der Mittelwert der Messungen unterscheidet sich um  $0,3\text{ K}$ . Weder in der hoch zeitaufgelösten Messung über  $0,5\text{ s}$  (linke Abb.) noch in der Messung über  $250\text{ s}$  (rechte Abb.) ist ein Einfluss erkennbar. In Übereinstimmung mit [99] konnte keine Rückwirkung auf das Messobjekt nachgewiesen werden. Dieser Aspekt der Fehlerkategorie 1 kann somit für diese UV-Pulsenergien vernachlässigt werden.

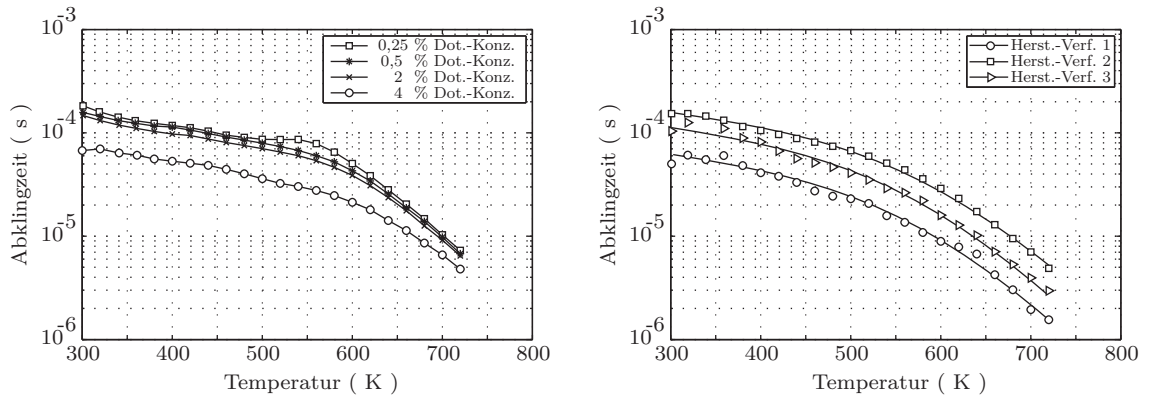
### 3.5.2.2. Homogenität von Beschichtung und Anregung

Durch die Erweiterung auf eine zweidimensionale Messtechnik sind die Aspekte der homogenen Beschichtung (Fehlerkategorie 1) und der homogenen Anregung (Fehlerkategorie 2) zu berücksichtigen; beide haben direkten Einfluss auf die Gleichmäßigkeit der Rohdaten. Trotz homogener Beschichtung durch das Aufsprühen der TP-Lack-Suspension und gleichmäßiger Anregung durch die Verwendung des Strahlhomogenisierers gibt es räumliche Unterschiede in der Signalintensität.

In Abb. 3.14 links sind die Temperaturen von 24.840 Abklingverläufen von  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$  für  $T = 520\text{ K}$  über der normierten Anfangsintensität aufgetragen. Der Mittelwert der Temperatur sinkt mit geringer werdender Anfangsintensität, was durch die Ausgleichsgerade hervorgehoben wird. Die rechte Abbildung zeigt die Temperaturverteilungsfunktion mit einer gefitteten Normalverteilung, die die leichte Asymmetrie bzw. Verschiebung zu geringeren Temperaturen verdeutlicht. Die durch dieses charakteristische Verhalten hervorgerufenen Fehler sind dem Reduktionsalgorithmus zuzuschreiben, welche durch die Fehlerkategorie 4 zusammengefasst werden. Eine zufrieden stellende Erklärung



**Abbildung 3.14.:** Einfluss der Anfangsintensität auf die Temperatur. Links als Scatterplot mit Ausgleichsgeraden und rechts als Verteilungsfunktion mit Normalverteilung.



**Abbildung 3.15.:** Referenzkurven von  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}$  im Scan-Ofen aufgenommen. Einfluss der Cr-Dotierungskonzentration links, sowie Einfluss des Herstellungsverfahrens. Die in der rechten Abbildung dargestellten Linien wurden zur Verdeutlichung manuell eingefügt.

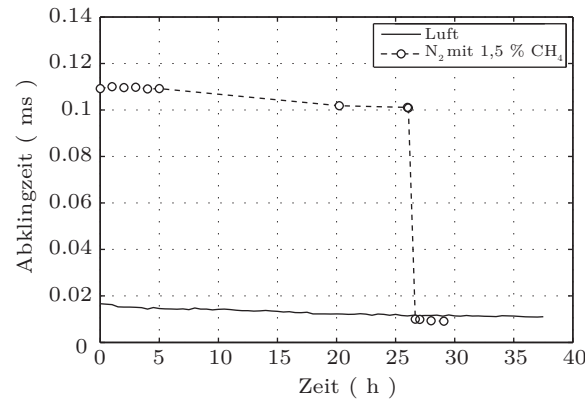
konnte hierfür jedoch noch nicht gefunden werden.

### 3.5.2.3. Dotierungskonzentration und Herstellungsverfahren

Die Erhöhung der Dotierungskonzentration sorgt für verstärktes Konzentrations-Quenchen (Abschnitt 3.1.3.2) und somit für geringere Abklingzeiten. Dies konnte für  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  von [123] und für  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$  von [29] belegt werden. Ergänzende Angaben zum Einfluss der Chrom-Dotierungskonzentration auf  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}$  sind in Abb. 3.15 links dargestellt und bestätigen diesen tendenziellen Einfluss auf die Abklingzeit.

Mit dem Ziel der Anpassung bzw. Optimierung einzelner TP auf das entsprechende Messobjekt, wurde der Einfluss des Herstellungsverfahrens auf die Abklingzeit von  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}$  untersucht<sup>36</sup>. Die Referenzkurven dreier Proben sind in Abb. 3.15 dargestellt und machen den Einfluss bei der Temperaturbestimmung (von bis zu mehreren 100 K) deutlich (Fehlerkategorie 2). Alle Proben wurden mittels des Sol-Gel-Prozesses

<sup>36</sup>Die Proben wurden am Institut für anorganische Festkörperchemie der TU Darmstadt hergestellt.



**Abbildung 3.16.:** Zeitstandversuch von  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  bei 995 K. Sinkende Abklingzeiten sind sowohl bei oxidierender als auch reduzierender Atmosphäre zu beobachten.

bei gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung und bei gleicher Temperaturbehandlung hergestellt. Lediglich das Geliermittel<sup>37</sup> (Abschnitt 3.2.1) wurde verändert [56]. Ob die veränderte Abklingzeit auf Partikelgrößen [36], Kristallphasen, Nebenprodukte oder auf mögliche Störstellen zurückzuführen ist, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Diese Ergebnisse machen deutlich, dass TP durch die Variation der Stöchiometrie und des Herstellungsverfahrens auf die Anforderungen des Messsystems angepasst werden können, ohne dabei den charakteristischen Verlauf der Sensitivität zu beeinflussen.

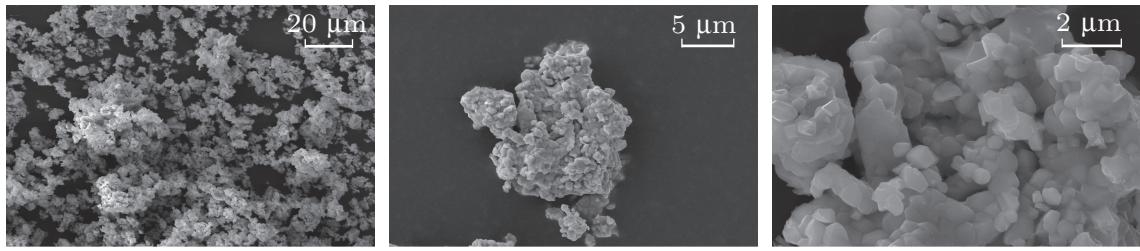
#### 3.5.2.4. Wärmebehandlung

Basierend auf den Untersuchungen von [25] zur simultanen Messung von Oberflächentemperatur und wandnaher Sauerstoffkonzentration wurde  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ <sup>38</sup> eingehend untersucht. Im Rahmen eines Zeitstandversuchs über 37 h bei 995 K ein Langzeitdrift der Abklingzeit (Fehlerkategorie 2) sowohl in oxidierender als auch in reduzierender Atmosphäre nachgewiesen werden; vergleichbare Ergebnisse wurden zuvor in [31, 49] für  $\text{YSZ} : \text{Eu}$  publiziert. Abb. 3.16 zeigt den Verlauf der sinkenden Abklingzeiten über der Temperatur. Wie zuvor in [25] nachgewiesen wurde, ist die Abklingzeit eine Funktion des Sauerstoffpartialdrucks. Um zu überprüfen, ob die Historie der Probe einen Einfluss hat, wurde bei der Messung mit reduzierender Atmosphäre nach 26 h auf Luft umgeschaltet. Erwartungsgemäß sinkt die Abklingzeit, unterschreitet dabei jedoch den Wert der zweiten Messung um 19,3 %. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die in Abb. 3.8 dargestellte Detektionseinheit mit zwei Photomultipliern für die geplanten, simultanen Messungen von Oberflächentemperatur und wandnaher Sauerstoffkonzentration konzipiert wurde.

<sup>37</sup>Herst.-Verf. 1, 2 und 3: Zitronensäure, 1,4-Butandiol und Ethylenglycol mit Essigsäure

<sup>38</sup>PHOSPHOR TECHNOLOGY LTD.





**Abbildung 3.17.:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zur Untersuchung der Größenverteilung der Einkristalle. Da der Vergleich der Proben vor und nach der Wärmebehandlung keine Unterschiede in der Korngrößenverteilung erkennbar werden lies, sind an dieser Stelle drei Bilder einer Probe bei unterschiedlicher Vergrößerung dargestellt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Abklingzeit von  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  bei hohen Temperaturen<sup>39</sup> sinkt, kein asymptotischer Verlauf in Abb. 3.16 erkennbar ist, die Historie einen Einfluss hat, die Sensoreigenschaft jedoch erhalten bleibt. Vermutungen, dass sich die Korngrößenverteilung während der Messung änderte, konnte mittels Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (Abb. 3.17) nicht bestätigt werden. Auch die mit dem Mini-Spektrometer aufgenommenen Emissionsspektren lieferten keinen Hinweis auf mögliche Veränderungen im Phosphor [23]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte weder ein zufrieden stellendes Erklärungsmodell zur Beschreibung der mit dem Sauerstoffpartialdruck verbundenen Phänomene noch eine Lösung zur Umgehung des Langzeitdriftverhaltens von  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  aufgestellt werden. Die sich im Laufe der Zeit ändernden physikalischen Eigenschaften des TP führen zu systematischen Fehlern, die der Fehlerkategorie 2 zuzuordnen sind. Für akkurate Messungen im Hochtemperaturbereich mit unbekannten Materialien sind daher entsprechende Voruntersuchungen unabdingbar.

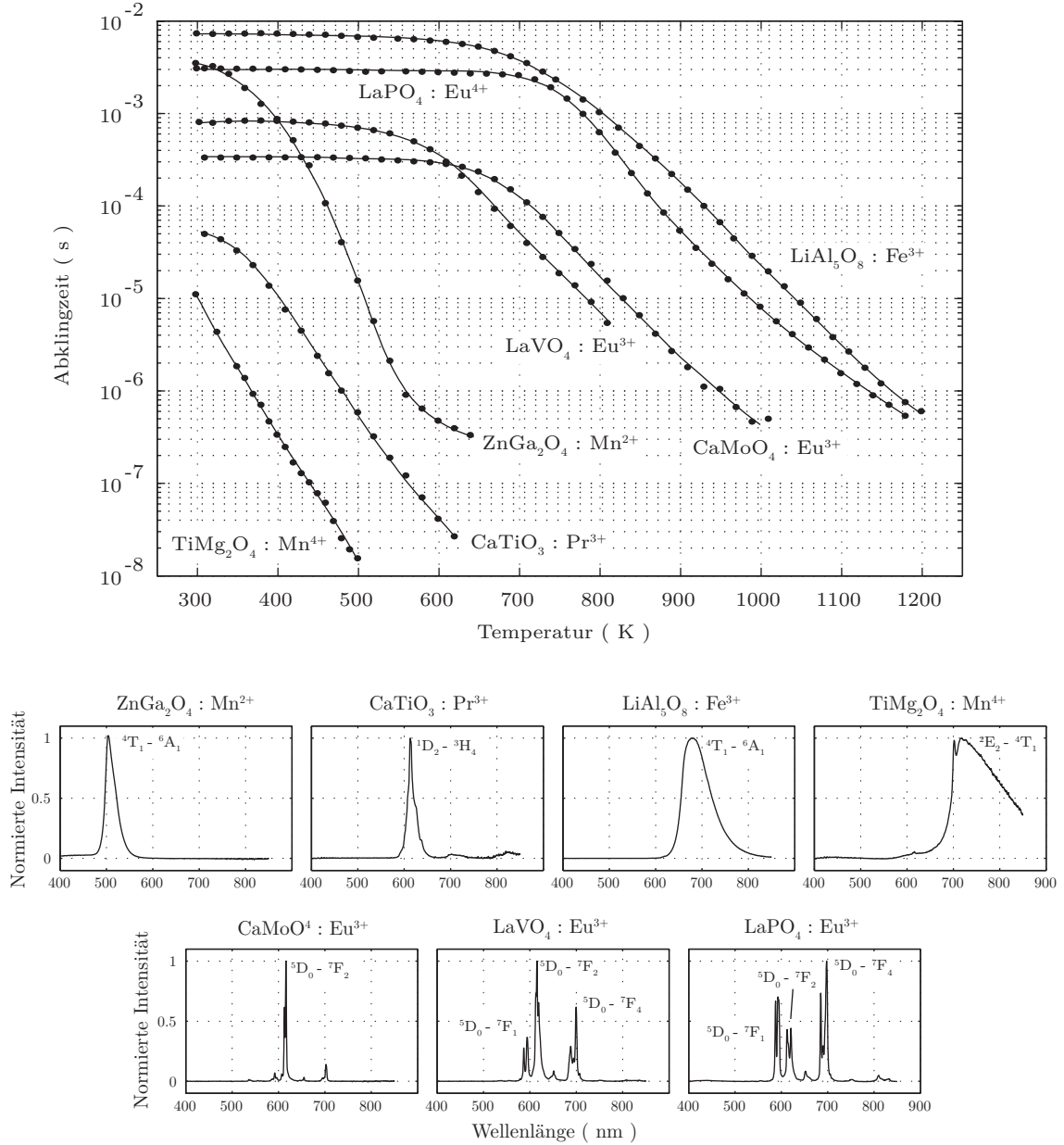
### 3.5.3. Charakterisierung ausgewählter thermographischer Phosphore

Zur Erweiterung der bestehenden Datenbasis bekannter TP, wurden die in Tabelle 3.1 aufgeführten Materialien im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und charakterisiert. Darunter befanden sich sieben Proben mit hoher Signalintensität, deren Temperaturabhängigkeiten bislang unbekannt waren, weshalb sie nachfolgend kurz diskutiert werden. Ausführliche Angaben zu den Feststoff-Synthese-Verfahren (Abschnitt 3.2.1), den Ergebnissen der diffraktometrischen Untersuchungen und den experimentellen Details sind in [30] zu finden. Die Temperatur-Abklingzeit-Charakteristiken sowie die entsprechenden Emissionsspektren, unter Benennung der einzelnen Übergänge [44], sind in Abb. 3.18 zusammengefasst. Die Anregung erfolgte bei 266 nm. Die Proben  $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{TiMg}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{4+}$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$  eignen sich für Messungen im unteren Temperaturbereich  $< 600 \text{ K}$ , in dem nur wenige Materialien vergleichbarer Temperatursensitivität bekannt sind. Die an-

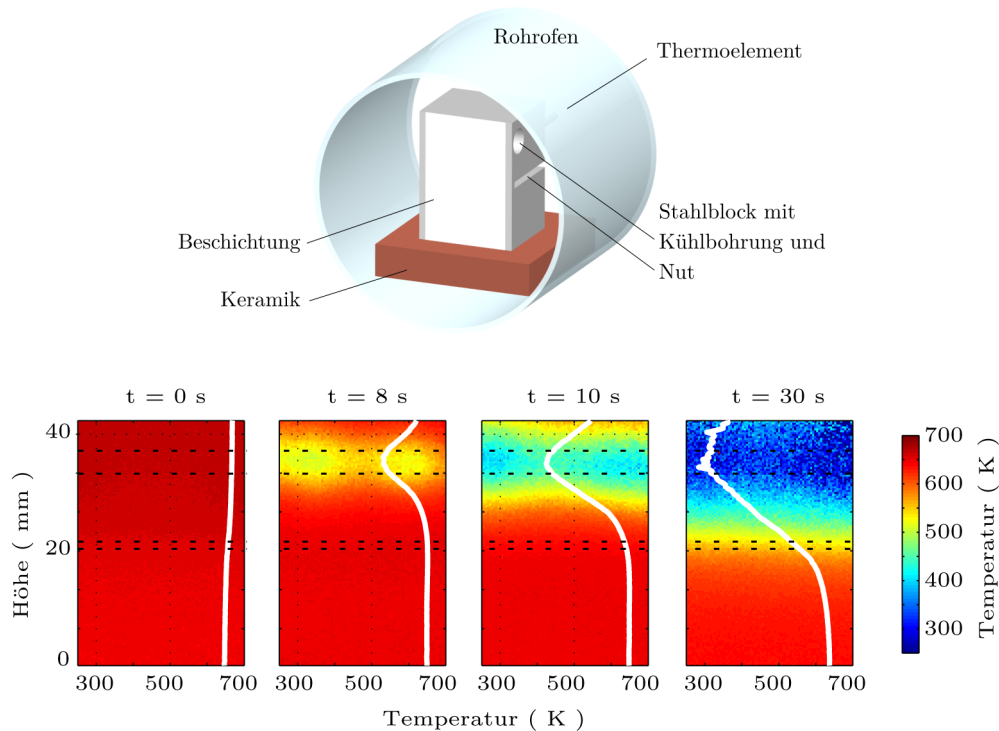
<sup>39</sup>Alle Untersuchungen mit  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  wurden bei Temperaturen  $> 850 \text{ K}$  durchgeführt, da  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  unterhalb dieser Grenze keine Temperatursensitivität besitzt. Es wurde keine untere Grenztemperatur ermittelt, ab der dieser Effekt zu beobachten ist.

deren könnten aufgrund vergleichbarer Sensitivitäten eine Alternative zu  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$  darstellen, wobei die geringe Temperatursensitivität im unteren Temperaturbereich unter Berücksichtigung der Anwendung kritisch zu prüfen ist. Ob die spektrale Lage der Emissionsspektren einen messtechnischen Vorteil bietet ist im Einzelfall zu klären; kurzwellige Phosphoreszenz (beispielsweise  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$  bei 510 nm) kann in Kombination mit den entsprechenden Spektralfiltern gegebenenfalls zur Reduktion des Einflusses von Wärmestrahlung beitragen.





**Abbildung 3.18.:** Referenzkurven und Emissionsspektren neuer thermographischer Phosphore [30]. Jeder Punkt der oberen Abbildung entspricht dem Mittelwert von 100 Einzelschüssen bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm.



**Abbildung 3.19.:** Versuchsaufbau zur Untersuchung transienter Temperaturverläufe. Zweidimensionale und horizontal gemittelte Temperaturverteilung über der Höhe des generischen Systems.

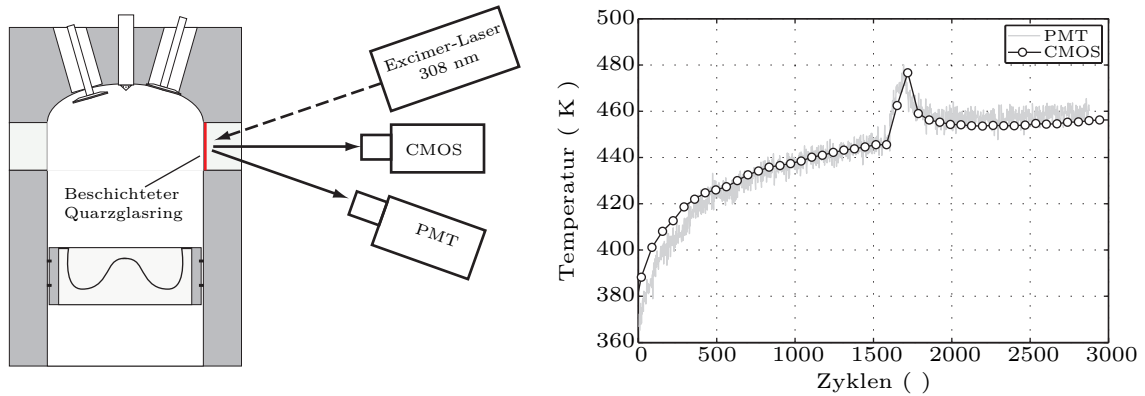
### 3.5.4. Messergebnisse

Zum Abschluss dieses Kapitels soll das Potential der Phosphor-Thermometrie anhand dreier Beispiele verdeutlicht werden.

#### 3.5.4.1. Transiente Messungen an einem generischen System

Die flächige Beschichtung in Kombination mit geringen Abklingzeiten ermöglichen räumlich und zeitlich hochauflösende Temperaturmessungen. Zur Untersuchung transienter Temperaturverteilungen wurde ein horizontal geschlitzter und mit einer Kühlbohrung versehener Stahlblock ( $43\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ ) im Rohrofen positioniert (Abb. 3.19 oben). Die Vorderseite wurde mit  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$  beschichtet und die Anregung erfolgte bei  $355\text{ nm}$ .

Der mit einem Thermoelement verbundene Block wurde vor Messbeginn auf ca.  $700\text{ K}$  aufgeheizt. Dabei befand sich kein Wasser im Kühlkanal, sodass sich eine annähernd homogene Temperaturverteilung (Abb. 3.19 links) im Block einstellen konnte. Die Messung mit dem  $10\text{ Hz}$ -System erstreckte sich über  $30\text{ s}$ , wobei zu Messbeginn die Wasserkühlung manuell gestartet wurde. Durch den Schlitz in der Hinterseite des Blockes kam es zur Ausbildung eines eindimensionalen Temperaturgradienten über der Blockhöhe. Die zweidimensionale, auf Einzelschüssen basierende, Temperaturverteilung nach  $8$ ,  $10$  und  $30\text{ s}$  ist in Abb. 3.19 unten dargestellt. Die leichte Abweichung vom rein eindimensionalen Temperaturgradienten in der oberen Hälfte ist auf die eingelöteten



**Abbildung 3.20.:** Schematischer Versuchsaufbau am Transparentmotor, sowie zeitlicher Temperaturverlauf. Zwischen den Zyklen 1600 und 1700 wurde bei jedem zweiten Zyklus Kraftstoff eingespritzt, wodurch es zu Selbstzündung des Gemischs kam. Der PMT-Detektor diskretisierte den Verlauf mit 1700 und die CMOS-Kamera mit 50 Messpunkten.

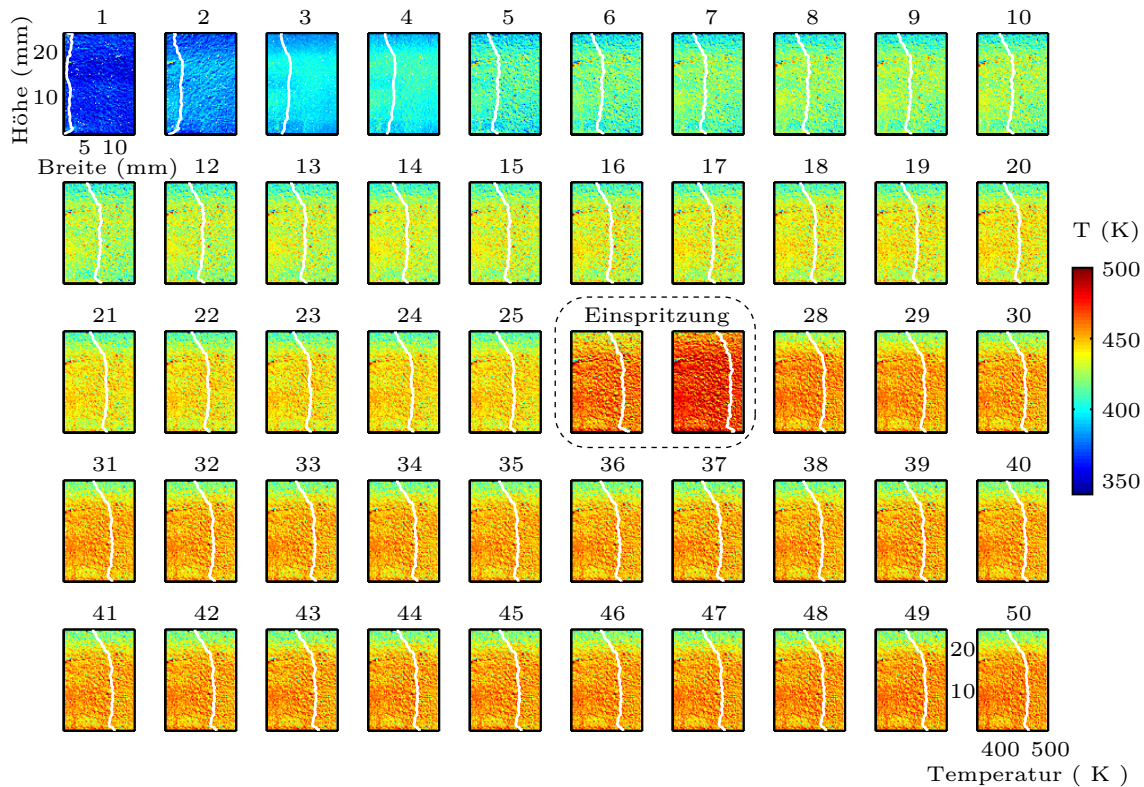
Anschlüsse des Kühlkreislaufes zurückzuführen. Die weiße Linie repräsentiert den horizontalen Mittelwert des Temperaturverlaufs über der Höhe und verdeutlicht den sich ausbildenden Temperaturgradienten des zweidimensionalen Messobjekts.

Eine Herausforderung, die im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen identifiziert werden konnte, hängt mit der Temperaturabhängigkeit der Anfangsintensität  $I_0$  vieler TP zusammen. Ist diese Abhängigkeit stark ausgeprägt, so führen hohe räumliche Temperaturgradienten zu entsprechend großen Unterschieden in der Intensitätsverteilung, was aufgrund der Begrenzung des dynamischen Bereichs der Kamera zu räumlich unterschiedlichen Signal-Rausch-Verhältnissen führt.

Trotz geringer Schichtdicken können sich bei der Vermessung transientser Systeme wandnormale Temperaturgradienten in der Beschichtung ausbilden. Als Ursache kann die geringe Wärmeleitfähigkeit und die niemals als perfekt-homogen anzusehende Schichtdicke genannt werden. In den Ergebnissen schlagen sich solche Effekte in einer, relativ zur Kalibrierungsmessung, erhöhten räumlichen Standardabweichung nieder.

#### 3.5.4.2. Transiente Messungen an einem optischen Motor

Im Rahmen einer Kooperation mit der Robert Bosch GmbH wurden simultane Messungen mit der CMOS-Hochgeschwindigkeitskamera und dem PMT-Detektor, mit dem Ziel der Bestimmung von Wandtemperaturen zur Modellvalidierung, in einem Transparentmotor durchgeführt. Die dabei eingesetzten Phosphore ( $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ ,  $\text{YAlO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ ) wurden dabei von einem XeCl-Excimer-Laser bei 308 nm angeregt. Messungen wurden sowohl an einem Otto- als auch Dieselmotor an verschiedenen Messobjekten (Zylinderkopf, Glasring, Glühkerze, Injektor, Kolben, Ventil) unter verschiedenen Betriebsbedingungen und Messzeitpunkten durchgeführt, wobei nachfolgend nur eine Messung präsentiert wird.



**Abbildung 3.21.:** Zweidimensionale und horizontal gemittelte Temperaturverteilung (weiß) des Glasrings. Bilder 26 und 27 zeigen die Temperaturverteilung während der Zyklen mit Kraftstoffeinspritzung. Die gemessene Maximaltemperatur betrug 679 K, wobei die Skala zur besseren Darstellung auf 500 K begrenzt wurde.

Wie im schematischen Versuchsaufbau in Abb. 3.20 links dargestellt, ist der obere Teil der Lauffachse bei diesem Diesel-Motor durch einen Quarzglasring ersetzt, wodurch sich die optische Zugänglichkeit des Brennraums ergibt. Mit dem Material  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$  wurde eine  $24 \times 15 \text{ mm}^2$  große Fläche auf der Ringinnenseite bei  $320^\circ\text{KW}$  vermessen<sup>40</sup>. Der Motor wurde durch einen Vierquadranten-Antrieb von Stillstand auf 1500 U/min geschleppt. Zwischen Zyklus 1600 und 1700 wurde bei jedem zweiten Zyklus Kraftstoff eingespritzt. Der in Abb. 3.20 rechts gezeigte Verlauf stellt den simultan mit PMT und CMOS-Kamera gemessenen Temperaturverlauf über der Zyklenanzahl dar. Hierzu wurden die CMOS-Temperaturen über den Messort des PMTs räumlich gemittelt, wodurch es zu einer Glättung des Verlaufs kommt. Der Temperaturanstieg bis zum Zyklus 1600 ist auf den Wärmeeintrag während der Kompressionstakte zurückzuführen und es wird deutlich, dass sich der optische Motor vor dem Zeitpunkt der Einspritzung noch nicht in seinem thermisch stationären Zustand befand. Der steile Temperaturanstieg ab einer Zyklenanzahl von 1600 ist die Verbrennung des eingespritzten Kraftstoffs zurückzuführen.

Der zeitliche Verlauf der zweidimensionalen Temperaturverteilung sowie der horizontal gemittelten Temperaturverlauf (weiß) ist in Abb. 3.21 dargestellt. Die Erwartung eines

<sup>40</sup>KW steht für Kurbelwinkel. Die Winkelangabe bezieht sich dabei auf Zünd-OT bei  $0^\circ\text{KW}$

eindimensionalen Temperaturgradienten über der Ringhöhe, mit der aufgrund verstärkter Kühlung des Zylinderkopfes gerechnet wurde, konnte durch die Messung bestätigt werden. Die Maximaltemperatur während der Zyklen mit Kraftstoffeinspritzung (Bilder 26 und 27) liegt bei 679 K und die maximale Temperaturdifferenz am Ende der Messung (Bild 50) beträgt 44 K. Die mittlere horizontale Standardabweichung über alle 96 Zeilen von Bild 25 liegt mit 11,8 K über der räumlichen Standardabweichung der Kalibrierungsmessung von etwa 5,5 K. Diese und andere Messungen führten neben den eigentlichen Messergebnissen zu folgenden Erkenntnissen:

**Schicht-normaler Temperaturgradient** Da es sich bei einem optischen Motor um ein hoch transientes System handelt, könnte die erhöhte Standardabweichung auf einen Temperaturgradienten in Schicht-normaler Richtung zurückgeführt werden. Dies würde auf ein thermisches Ungleichgewicht in der Beschichtung und somit auch zwischen Beschichtung und Messobjekt hinweisen. Die hierdurch entstehenden Fehler sind der Fehlerkategorie 1 zuzuordnen.

**Zeitliche Auflösung** Die Abklingzeit von  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$  reicht in diesem Temperaturbereich nicht aus, um kurbelwinkel-aufgelöst messen zu können; die mittlere Kurbelwinkelauflösung lag bei 33 °KW. Um schnellere Temperaturgradienten bei innermotorischen Untersuchungen auflösen zu können, wurde das Material  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}$  charakterisiert und als geeignet eingestuft [59].

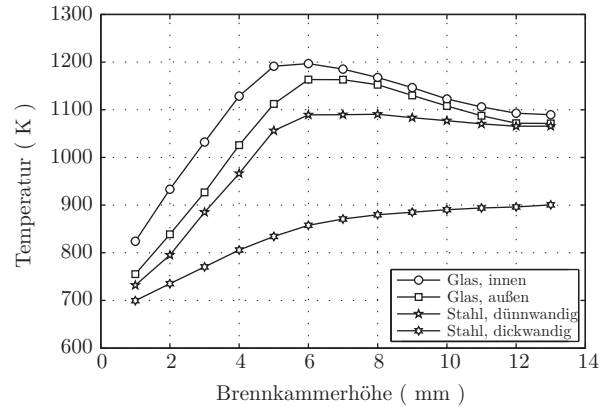
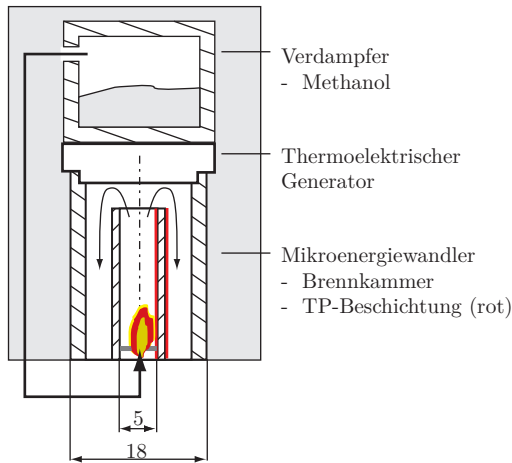
**Chemolumineszenz** Bei geringen Kamerafrequenzen ( $< 100 \text{ kHz}$ ) kann das Flammeneigenleuchten zu einer Sättigung der Kamera führen. Durch die mit der Erhöhung der Bildwiederholrate (max. 675 kHz) einhergehenden Verringerung der Belichtungszeit kann der Einfluss des Flammeneigenleuchtens allerdings reduziert bzw. vernachlässigt werden; dies ist im Falle fetter Gemische mit starkem Rußeigenleuchten jedoch nur eingeschränkt möglich. Der Einsatz schmalbandiger Interferenzfilter vor dem PMT-Detektor stellt im Zusammenhang mit der breitbandigen Festkörperstrahlung keine Lösung dar, da diese die Signalintensitäten deutlich übersteigt.

**Relativbewegungen** Messobjekte wie Auslassventil oder Kolben können nur mit TP vermessen werden, deren Abklingzeiten unterhalb der typischen Bewegungszeitskalen liegen; dies ist für  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}$  gegeben. Die durch Bewegungen verursachten Fehler sind Fehlerkategorie 3 zuzuordnen.

**Verschmutzung** Insbesondere beim Diesel-Motor kann eine Verschmutzung der Beschichtung durch Rußablagerungen nicht ausgeschlossen werden, was aufgrund von UV-Absorption zu einer Reduktion der Anregungs- und somit Signalintensität führt (Abb. 3.14).

#### 3.5.4.3. Stationäre Messungen in einem Mikroenergiewandler

Als letztes Beispiel werden die Ergebnisse einer Temperaturmessung in einer optisch zugänglichen Mikro-Brennkammer [53] vorgestellt. Wie in Abb. 3.22 zu sehen ist, ist der Mikroenergiewandler über einen thermoelektrischen Generator mit einem Methanol-Verdampfer verbunden. Die sich ausbildende Temperaturdifferenz bildet die Grundlage



**Abbildung 3.22.:** Schematische Darstellung des Mikroenergiewandlers (links), sowie Temperaturverläufe über der Brennkammerhöhe.

für die Wandlung thermischer in elektrische Energie im thermoelektrischen Generator. Ein Teil des verdampften Methanols wird in dem inneren Röhrrchen ( $D_i = 5 \text{ mm}$ ) des Mikroenergiewandlers ( $D_a = 18 \text{ mm}$ ) verbrannt und ein anderer rekondensiert; die Stabilisierung der Flamme erfolgt an einer katalytisch aktiven Mikrofasern im unteren Teil der Brennkammer [80].

Die mit  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6 : \text{Mn}$  beschichtete Brennkammer konnte ausgetauscht werden, um den Einfluss der Wandstärke bzw. der Wärmeleitfähigkeit des Wandmaterials auf das Gesamtsystem überprüfen zu können. Durch die Verwendung eines Quarzglasröhrrchens als innere Brennkammer, konnte sowohl die innere als auch die äußere Brennkammerwandtemperatur mit der PMT-Einheit gemessen werden. Die nachfolgend gezeigten Temperaturverläufe wurden an drei verschiedenen Brennkammern (Quarzglas  $d_{\text{Wand}} = 1 \text{ mm}$ , Edelstahl dickwandig  $d_{\text{Wand}} = 1 \text{ mm}$  und Edelstahl dünnwandig  $d_{\text{Wand}} = 0,15 \text{ mm}$ ) bei einer konstanten thermischen Leistung von  $50 \text{ W}$  im stationären Zustand durchgeführt. Auf weitere Untersuchungsergebnisse bei anderen Betriebsbedingungen wird an dieser Stelle nicht eingegangen.

In Abb. 3.22 sind die Wandtemperaturen über der Brennkammerhöhe dargestellt. Aufgrund der internen Luft- und Brennstoffvorwärmung beginnen die Verläufe zwischen  $700$  und  $820 \text{ K}$ , steigen danach an, um ihr Maximum bei einer Höhe von  $6 \text{ mm}$  zu erreichen, bevor sie am oberen Ende der Brennkammer bei ca.  $1080 \text{ K}$  enden. Die erhöhten Temperaturen der Quarzglasbrennkammer sind auf die deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit von Quarzglas<sup>41</sup> gegenüber der von Edelstahl zurückzuführen. Lediglich die dickwandige Edelstahl-Brennkammer zeigt einen davon abweichenden Verlauf. Dieser ist ebenfalls auf die hohe Wärmeleitfähigkeit und den axialen Wärmestrom entgegen der Strömungsrichtung im Innern der Brennkammer zurückzuführen. Der Wärmestrom über den thermoelektrischen Generator liegt bei dieser Konfiguration bei  $40 \text{ W}$ .

<sup>41</sup>Wärmeleitfähigkeiten von Quarzglas und Stahl betragen  $1,38$  bzw.  $19 \text{ W}/(\text{mK})$ .

Seitens der Messtechnik führten die Untersuchungen an den unterschiedlichen Brennkammer-Wandmaterialien zu der Erkenntnis, dass transparente Materialien die Bestimmung von konsistenten Innen- und Außentemperaturen zulassen und sich hierdurch Wandwärmeströme berechnen lassen.

## **Zusammenfassung des Kapitels**

Durch die Auswertung der temperaturabhängigen Lumineszenzeigenschaften thermographischer Phosphore ist es möglich zweidimensionale Oberflächentemperaturen zu bestimmen. Ausgehend von den spektroskopischen Eigenschaften der eingesetzten Materialien wird der theoretische Hintergrund beschrieben sowie ein Überblick über Herstellung, Beschichtung und Messmethoden gegeben. Detaillierte Ausführungen des Aufbaus und der Auswertung folgen.

Hervorzuheben ist die im Rahmen dieser Arbeit begonnene Kooperation mit dem Institut für anorganische Festkörperchemie bei der Phosphore systematisch hergestellt werden konnten. Sieben bislang unbekannte Materialien wurden dabei identifiziert und charakterisiert, wodurch die Datenbank bekannter Materialien erheblich erweitert wurde. Durch den Einsatz der CMOS-Kamera als Detektor wurden räumlich hochaufgelöste 2D Messungen der Oberflächentemperatur an einem generischen Messobjekt sowie einem optischen Motor realisiert.

Neben der Wandtemperatur wurde im Rahmen dieser Arbeit auch die Gasphasentemperatur bestimmt; hierauf geht das nachfolgende Kapitel ein.





# Kapitel 4.

## Kohärente anti-Stokes Raman-Spektroskopie

Die Begrenzung von Brennräumen durch gekühlte Wände in Verbindung mit den hohen Flammentemperaturen im Innern resultiert in der Ausbildung thermischer Grenzschichten, die sich durch eine geringe Dicke und hohe Temperaturgradienten auszeichnen. Soll dieser Bereich messtechnisch untersucht werden, stellen die komplexen Wechselwirkungen von thermischer, hydrodynamischer und Konzentrations-Grenzschicht hohe Anforderungen an die Diagnostiken. Um thermische Grenzschichten über einen weiten Temperaturbereich auflösen zu können, wurde in der vorliegenden Arbeit die kohärente anti-Stokes Raman-Spektroskopie (CARS) eingesetzt, über die 1965 zum ersten Mal berichtet wurde [104]. Der mit dieser Diagnostik verbundene hohe messtechnische Aufwand wird durch die hohe Genauigkeit sowie die hohen Signalintensitäten gerechtfertigt.

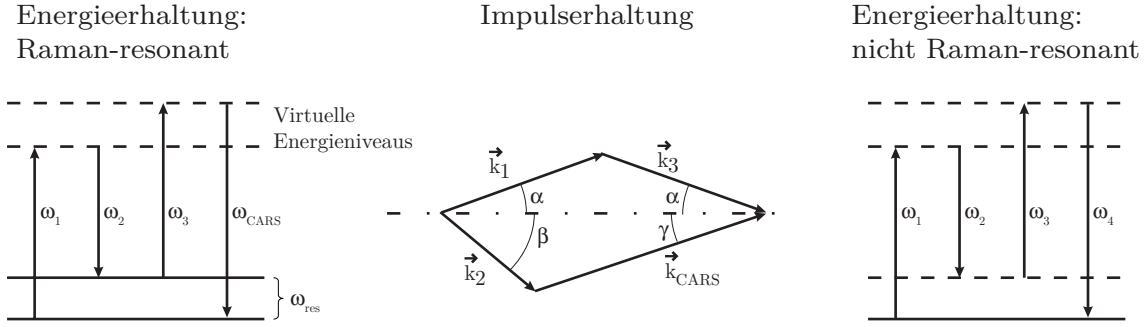
### 4.1. Theoretischer Hintergrund

Nach einer ersten Einführung in die Methode der CARS, werden aufbauend auf Abschnitt 2.4 die zugrundeliegenden Prozesse der nichtlinearen Optik diskutiert und die beschreibenden Gleichungen hergeleitet.

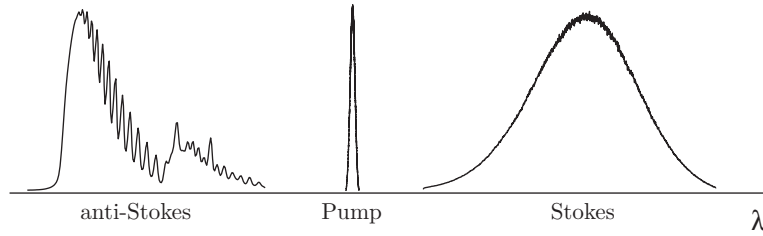
#### 4.1.1. Grundprinzip

Das Prinzip des CARS-Prozesses kann sowohl klassisch als auch quantenmechanisch hergeleitet und beschrieben werden. Die nachfolgenden Abschnitte basieren auf einer klassischen Beschreibungsweise, wobei eine verständliche, phänomenologische Beschreibung auf der quantenmechanischen Vorstellung von Energieniveaus beruht. In Abb. 4.1 (links) sind die beiden reellen und virtuellen Energieniveaus, sowie die Photonenenergien skizziert, die in diesen Prozess involviert sind.

Das Molekül befindet sich in seinem Grundzustand und wird durch den Pumpstrahl ( $\omega_1$ ) auf ein virtuelles Energieniveau angeregt. Befindet sich simultan dazu ein Photon des Stokes-Strahls ( $\omega_2$ ) im Streuquerschnitt des Moleküls, kann das virtuelle Niveau als ein Übergangszustand zur Besetzung eines Vibrationsenergieniveaus dienen. Die Frequenz des Stokes-Strahls ist dabei so zu wählen, dass die Energiedifferenz  $\Delta\omega_{\text{res}} = \omega_1 - \omega_2$  der eines Raman-resonanten Rotations- oder Vibrationsübergangs entspricht. Durch die kohärente Überlagerung mit einem weiteren Photon der Energie  $\omega_3$  (probe beam) wird das System auf ein weiteres virtuelles Niveau überführt. Da das Molekül nicht in diesem



**Abbildung 4.1.:** Energieniveau-Schema eines resonanten (links) und eines nicht resonanten CARS-Prozesses (rechts). Die mittlere Abbildung zeigt die Phasenanpassung der Wellenvektoren  $\vec{k}_i$  des CARS-Prozesses.



**Abbildung 4.2.:** Relative spektrale Lage von Pump-, Stokes-Laser und CARS-Signal.

virtuellen Zustand bleiben kann, kommt es instantan zur Rückkehr in den Grundzustand unter Aussendung eines kohärenten Photons mit der anti-Stokes Frequenz  $\omega_{\text{CARS}}$ . Da es sich bei dem CARS-Prozess um eine elastische Streuung handelt, bei der Ausgangs- und Endzustand identisch sind, gilt sowohl Energie- als auch Impulserhaltung (Abb. 4.1, Mitte), was sich durch folgende Gleichungen ausdrücken lässt ([92]):

$$\begin{aligned}\omega_1 - \omega_2 + \omega_3 - \omega_{\text{CARS}} &= 0 \\ \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3 - \vec{k}_{\text{CARS}} &= 0.\end{aligned}\tag{4.1}$$

Werden für den Pump- und Probestrahl die gleiche Wellenlänge benutzt, so vereinfacht sich die erste Gleichung und man erhält für die Kreisfrequenz des CARS-Signals  $\omega_{\text{CARS}} = 2\omega_1 - \omega_2$ . Die Impulserhaltungsgleichung beschreibt, dass bei diesem Prozess ein gerichtetes, kohärentes Signal erzeugt wird, das sich in beliebiger Entfernung detektieren lässt. Relativ zum Pumplaser ist das CARS-Signal zu kürzeren Wellenlängen (anti-Stokes) und der Stokes-Laser zu längeren Wellenlängen hin verschoben; dieser Zusammenhang ist in Abb. 4.2 gezeigt. Durch die in dieser Abbildung dargestellte breitbandige Auslegung des Stokes-Lasers, kann das gesamte CARS-Signal in einem Schuss erzeugt werden und man spricht von Breitband-CARS.

### 4.1.2. Nichtlineare Optik

Wie in Abschnitt 2.4 bereits angesprochen, können die bei der CARS ablaufenden Prozesse nicht mehr mittels des linearen Zusammenhangs zwischen dem elektrischen Feld  $\vec{E}$  und der Polarisierung  $\vec{P}$  des Mediums gemäß Gl. (2.1) beschrieben werden. Es sind daher die sich aus einer Potenzreihenentwicklung ergebenden höheren Terme zu berücksichtigen. Zur Beschreibung der nichtlinearen Wechselwirkungen dritter Ordnung der CARS wird zunächst die nichtlineare Wellengleichung und ein Ausdruck für den Quellterm hergeleitet, bevor die Signalintensität  $I_{\text{CARS}}$  und die Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$  diskutiert werden.

#### 4.1.2.1. Herleitung der nichtlinearen Wellengleichung

In Analogie zur Herleitung der linearen Wellengleichung (Abschnitt 2.1.1), kann ausgehend von den Maxwellschen- und den Material-Gleichungen auch die nichtlineare Wellengleichung hergeleitet werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Polarisierung gemäß

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(\text{NL})}, \quad (4.2)$$

noch einen Ausdruck für die nichtlinearen Polarisierungsterme  $\vec{P}^{(\text{NL})}$  beinhaltet. Somit ergibt sich für die Materialgleichung (Gl. (2.10))

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(\text{NL})} \\ &= \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} + \vec{P}^{(\text{NL})}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Maxwellschen Gleichungen (2.2)–(2.5) ein, so ergeben sich diese zu<sup>1</sup>:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (4.4) \qquad \nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (4.6)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (4.5) \qquad \nabla \times \vec{H} = \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} + \vec{P}^{(\text{NL})}). \quad (4.7)$$

Entsprechend der Vorgehensweise zur Herleitung der linearen Wellengleichung kann durch Bildung der Rotation die nichtlineare Wellengleichung

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{(\text{NL})}}{\partial t^2} \quad (4.8)$$

hergeleitet werden. Das elektrische Feld kann also nicht mehr unabhängig vom nichtlinearen Anteil der Polarisierung ( $\vec{P}^{(\text{NL})}$ ) gelöst werden, da dieser als Quellterm in Gl. (4.8) vorkommt.

#### 4.1.2.2. Herleitung des Quellterms

Bei dem Quellterm in Gl. (4.8) handelt es sich um die zweite Ableitung nach der Zeit von  $\vec{P}^{(\text{NL})}$ . Zur Herleitung der nichtlinearen Polarisierung wird die nach der dritten Ordnung

<sup>1</sup>Hierbei wurde angenommen, dass die Divergenz der nichtlinearen Polarisierung im Fernfeld verschwindet [21].

abgebrochene Potenzreihenentwicklung in Gl. (2.53) mittels der Einsteinschen Summenkonvention wie folgt geschrieben:

$$\begin{aligned} P_i &= P_i^{(1)} + P_i^{(2)} + P_i^{(3)} + \dots \\ &= \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j + \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \varepsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \end{aligned} \quad (4.9)$$

Wie in dem Grundlagenkapitel (Kapitel 2) diskutiert, beschreibt der erste Term die lineare Wechselwirkung elektrischer Felder und Materie, wie sie beispielsweise bei der Ein-Photonen-Absorption vorkommt. Da keines der äußeren Felder zu einem resonanten Energieübertrag führt, verschwindet die Suszeptibilität erster Ordnung ( $\chi^{(1)}$ ) und der Term kann vernachlässigt werden. Die Suszeptibilität zweiter Ordnung ( $\chi^{(2)}$ ) kann für Medien mit Inversionssymmetrie vernachlässigt werden<sup>2</sup>. Gl. (4.9) führt somit zu einem Ausdruck, der einzig von den elektrischen Feldern und der Suszeptibilität dritter Ordnung abhängig ist. Die elektrischen Felder in Gl. (4.9) werden nun gemäß

$$E_j(\omega_n; \vec{r}, t) = \hat{E}_j(\omega_n) \exp(i(\vec{k}_n \cdot \vec{r} - \omega_n t)) + \hat{E}_j^*(\omega_n) \exp(-i(\vec{k}_n \cdot \vec{r} - \omega_n t)) \quad (4.10)$$

in komplexer Form geschrieben. Das Semikolon trennt die Parameter  $\omega_n$  von den Variablen  $\vec{r}$  bzw.  $t$  und  $*$  kennzeichnet die konjugiert komplexe Amplitude.

Setzt man den Ausdruck für das elektrische Feld in Gl. (4.9) ein, so erhält man durch die Produktbildung von Termen mit verschiedenen Exponenten Mischterme, die Summen- oder Differenzenexponenten enthalten. Dies ist der Grund, weshalb die nichtlineare Wellengleichung die Entstehung von Feldern mit Frequenzen, die sich von denen der eingestrahlten Felder unterscheiden, beschreiben kann. Die anderen Differenzsummen entstehen auch, können aber wegen der Phasenanpassung in Richtung des CARS-Signals vernachlässigt werden. Unter Beschränkung auf die Frequenzkomponente  $\omega_{\text{CARS}} = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$  erhält man mit

$$\begin{aligned} P_i^{(3)}(\omega_{\text{CARS}}; \vec{r}, t) &= \varepsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_{\text{CARS}}; \omega_1, -\omega_2, \omega_3) \hat{E}_j(\omega_1) \hat{E}_k^*(\omega_2) \hat{E}_l(\omega_3) \times \\ &\quad \exp(i((\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3) \cdot \vec{r} - (\omega_1 - \omega_2 + \omega_3) t)) \end{aligned} \quad (4.11)$$

einen Ausdruck für die Polarisation dritter Ordnung  $P_i^{(3)}$ , der als Quellterm nach zweifacher zeitlicher Ableitung in die nichtlineare Wellengleichung Gl. (4.8) eingefügt werden kann.

#### 4.1.2.3. Herleitung der Signalintensität

Um einen Ausdruck für die CARS-Signalintensität herzuleiten, ist die Polarisation dritter Ordnung (Gl. (4.11)) zweifach nach der Zeit abzuleiten und in die nichtlineare Wellengleichung Gl. (4.8) einzusetzen. Da dabei ausschließlich Terme der Frequenz  $\omega_{\text{CARS}}$  Berücksichtigung finden, führt dies zu

---

<sup>2</sup>Diese Annahme ist gültig für isotrope Materialien, sowie Materialien mit kubischer Symmetrie. In diesen Fällen kann die Suszeptibilität zweiter Ordnung gegenüber der dominierenden Suszeptibilität dritter Ordnung vernachlässigt werden [107].

$$\frac{\partial^2 E_z(\omega_{\text{CARS}}; \vec{r}, t)}{\partial x_k \partial x_k} - \frac{n_{\text{CARS}}^2}{c^2} \frac{\partial^2 E_z(\omega_{\text{CARS}}; \vec{r}, t)}{\partial t^2} = -\mu_0 \varepsilon_0 \chi_{\text{zzzz}}^{(3)} \hat{E}_z(\omega_1) \hat{E}_z^*(\omega_2) \hat{E}_z(\omega_3) \omega_{\text{CARS}}^2 \exp(i((\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3) \cdot \vec{r} - \omega_{\text{CARS}} t)), \quad (4.12)$$

wobei  $n$  für den Brechungsindex steht und  $\Delta \vec{k}$  als Phasenfehlanpassung  $\Delta \vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3 - \vec{k}_{\text{CARS}}$  definiert sei. Aufgrund der Impulsbilanz ist sowohl die Richtung des CARS-Signals ( $\vec{k}_{\text{CARS}} \parallel \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ ) als auch die Richtung der Phasenfehlanpassung ( $\Delta \vec{k} \parallel \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ ) bekannt, wodurch Gl. (4.12) auf ein eindimensionales Problem in Richtung von  $\vec{k}_{\text{CARS}}$  vereinfacht werden kann ( $\Delta \vec{k} \cdot \vec{r} = \Delta k x$ ). Die Lösung der inhomogenen Differentialgleichung erfolgt mittels Produktansatz und ist in ausführlicher Form in [29] zu finden. Nach Integration über die Wechselwirkungslänge  $l$  mit dem Anfangswert<sup>3</sup>  $\hat{E}(\omega_{\text{CARS}}; 0) = 0$  ergibt sich

$$\hat{E}(\omega_{\text{CARS}}; l) = \frac{1}{2} \frac{\omega_{\text{CARS}}}{n_{\text{CARS}} c} \chi_{\text{zzzz}}^{(3)} \hat{E}_z(\omega_1) \hat{E}_z^*(\omega_2) \hat{E}_z(\omega_3) \frac{\exp(i \Delta k l) - 1}{\Delta k}. \quad (4.13)$$

Mithilfe des Zusammenhangs

$$I(\omega_i) = \frac{n(\omega_i) c \varepsilon_0}{2} |\hat{E}(\omega_i)|^2 \quad (4.14)$$

sowie der trigonometrischen Umformung

$$\left| \frac{\exp(i \Delta k l) - 1}{\Delta k} \right|^2 = l^2 \left( \frac{\sin(\frac{\Delta k l}{2})}{\frac{\Delta k l}{2}} \right)^2 \quad (4.15)$$

kann die Amplitude der elektrischen Feldstärke in die Intensität des CARS-Signals

$$I_{\text{CARS}} = \frac{\omega_{\text{CARS}}^2}{n_{\text{CARS}} n_1 n_2 n_3 c^4 \varepsilon_0^2} |\chi_{\text{zzzz}}^{(3)}|^2 I^2(\omega_1) I(\omega_2) l^2 \left( \frac{\sin(\frac{\Delta k l}{2})}{\frac{\Delta k l}{2}} \right)^2. \quad (4.16)$$

überführt werden. Die Signalintensität hängt somit quadratisch von der Energie des Pump- bzw. Probe-Lasers  $\omega_1$ , linear von der des Stokes-Lasers  $\omega_2$  und von der Wechselwirkungslänge  $l$  ab. Die Phasenfehlanpassung  $\Delta k$  geht ebenfalls in die Signalintensität ein. Nur bei optimaler Phasenfehlanpassung ( $\Delta k \rightarrow 0$ ) kann sichergestellt werden, dass alle erzeugten CARS-Photonen konstruktiv interferieren [48].

Der Einfluss der quadratischen Abhängigkeit von  $\chi^{(3)}$ , die proportional zur Teicheanzahl dichte der  $\text{N}_2$ -Moleküle ist, wird im nachfolgenden Abschnitt diskutiert.

#### 4.1.2.4. Einfluss der Suszeptibilitätsterme

Die Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$  kann sowohl klassisch [43] als auch quantenmechanisch [47] hergeleitet werden. Ohne jedoch näher auf diese Herleitungen einzugehen,

<sup>3</sup>Die Differentialgleichung wurde mithilfe der slowly varying amplitude approximation auf einer Differentialgleichung erster Ordnung reduziert.

wird in diesem Abschnitt der Suszeptibilitäts-Einfluss auf das CARS-Signal beschrieben.

Für Gasgemische muss neben dem resonanten ( $\chi_{\text{CARS}}$ ) noch ein nichtresonanter Anteil der Suszeptibilität ( $\chi_{\text{NR}}$ ) in Betracht gezogen werden. Zu einem Raman-resonanten Prozess mit den ausgewählten Wellenlängen kann es nur kommen, wenn durch die Wechselwirkung von Pump- und Stokes-Laser ein reales Energieniveau besetzt wird. Ist dies nicht der Fall (rechtes Energieniveauschema in Abb. 4.1), so ist  $\chi_{\text{NR}}$  als frequenzunabhängige reelle Konstante gemäß

$$\begin{aligned}\chi^{(3)} &= \sum_k (\chi_{\text{CARS}})_k + \chi_{\text{NR}} \\ &= \sum_k (\chi_{\text{CARS}}^{\text{Re}} + \chi_{\text{CARS}}^{\text{Im}})_k + \chi_{\text{NR}} \\ &= \sum_k (\chi_{\text{CARS}}^{\text{Re}})_k + \chi_{\text{NR}} + \sum_k (\chi_{\text{CARS}}^{\text{Im}})_k\end{aligned}\tag{4.17}$$

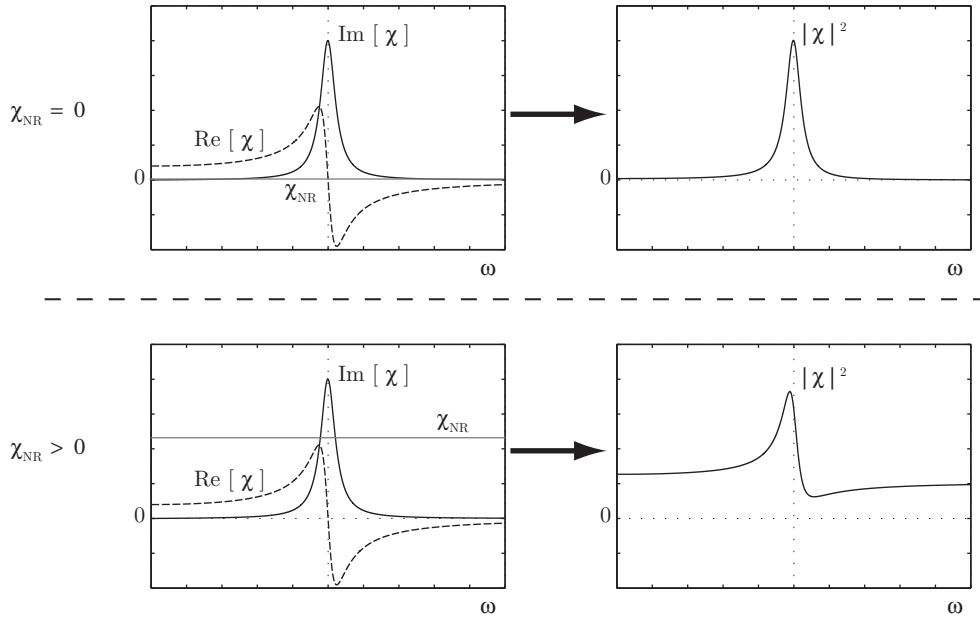
in der Beschreibung der Suszeptibilität zu berücksichtigen. Das rein nichtresonante Spektrum ist im Falle von Breitband-CARS ein Abbild des spektralen Profils des eingesetzten Stokes-Lasers. In Analogie zur Beschreibung der linearen Suszeptibilität (Abschnitt 2.1.2) nennt man  $\chi_{\text{CARS}}^{\text{Re}}$  den dispersiven und  $\chi_{\text{CARS}}^{\text{Im}}$  den resonanten Anteil der CARS-Suszeptibilität. Die Summation über  $k$  berücksichtigt dabei alle Raman-resonanten Übergänge. Die Bildung des Betragsquadrats gemäß Gl. (4.16) führt zu

$$\begin{aligned}|\chi^{(3)}|^2 &= \left| \sum_k (\chi_{\text{CARS}}^{\text{Re}})_k + \chi_{\text{NR}} + \sum_k (\chi_{\text{CARS}}^{\text{Im}})_k \right|^2 \\ &= \left[ \sum_k (\chi_{\text{CARS}}^{\text{Re}})_k + \chi_{\text{NR}} \right]^2 + \left[ \sum_k (\chi_{\text{CARS}}^{\text{Im}})_k \right]^2 \\ &= \underbrace{\left[ \sum_k (\chi_{\text{CARS}}^{\text{Re}})_k \right]^2}_{\text{dispersiver Anteil}} + \underbrace{\left[ \sum_k (\chi_{\text{CARS}}^{\text{Im}})_k \right]^2}_{\text{resonanter Anteil}} + \underbrace{\chi_{\text{NR}}^2}_{\text{nicht-res HG}} + \underbrace{2\chi_{\text{NR}} \sum_k (\chi_{\text{CARS}}^{\text{Re}})_k}_{\text{Mischterm}}.\end{aligned}\tag{4.18}$$

Das Intensitätsprofil setzt sich demzufolge aus dispersivem, resonantem und nichtresonantem Anteil sowie einem Mischterm zusammen. Der durch diese Gleichung beschriebene Zusammenhang ist in Abb. 4.3 für einen einzelnen Übergang mit (unten) und ohne (oben) nichtresonantem Suszeptibilitätsanteil dargestellt. Ohne den nichtresonanten Anteil entsprechen die Verläufe von Real- und Imaginärteil denen aus Abb. 2.2, wohingegen der Verlauf von  $|\chi|^2$  unter Berücksichtigung von  $\chi_{\text{NR}}$  durch die Produktbildung von dispersivem und nichtresonantem Anteil im Mischterm einen asymmetrischen Verlauf annimmt und somit nicht mehr mit dem Lorentz-Profil beschrieben werden kann.

### 4.1.3. Rotations-vibrations CARS am N<sub>2</sub>-Molekül

Als Raman-resonantes Medium wird bei luftgespeister Verbrennung in der Regel diatomarer Stickstoff verwendet. Dieser liegt in hoher Konzentration natürlich in der Verbrennungsluft vor, nimmt weitestgehend nicht an den Reaktionen teil und kann aufgrund des relativ einfachen Molekülaufbaus theoretisch beschrieben werden.



**Abbildung 4.3.:** Einfluss der nichtresonanten Suszeptibilität  $\chi_{NR}$  auf  $|\chi^{(3)}|^2$ .

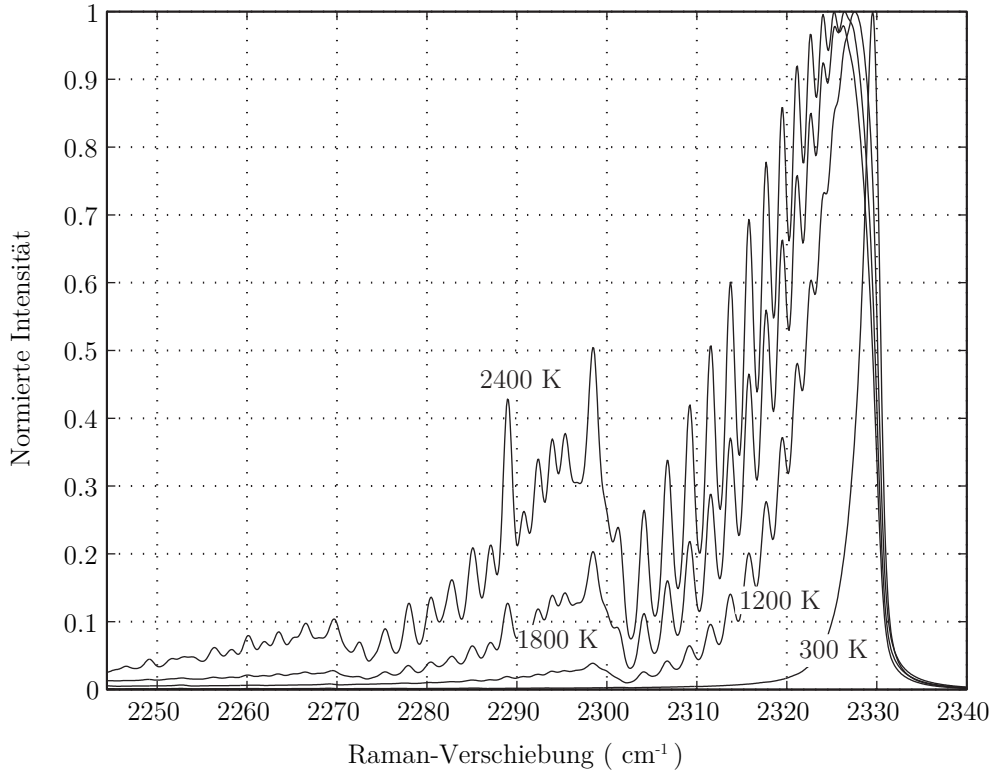
Soll  $N_2$  als Raman-resonantes Medium genutzt werden, so ist die Differenz der Wellenzahlen aus Pump- und Stokeslaser bei der rotations-vibrations CARS auf die Energiedifferenz der  $N_2$ -Raman-Verschiebung des Vibrationsübergangs abzustimmen. Die Wechselwirkung von Pump- und Stokes-Laser mit dem  $N_2$ -Molekül führt zu einem Vibrations-Übergang ( $\Delta v = 1$ ) unter Erhaltung der Rotationsquantenzahl ( $\Delta J = 0$ ). Aufgrund der Anharmonizität kommt es dabei zu einer Änderung der Rotationskonstanten  $B$  (Gl. (2.37)), weshalb hier von rotations-vibrations CARS gesprochen wird<sup>4</sup>. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit können auch O- und S-Zweig in den Spektren beobachtet werden.

Vier mittels CARSFT [37] berechnete Spektren<sup>5</sup> zwischen 300 und 2400 K sind in Abb. 4.4 dargestellt. Aufgrund der Energieerhaltung (Gl. (4.1)) beim CARS-Prozess können aus den Spektren direkt Informationen über die nur von der Boltzmann-Verteilung abhängigen Temperatur gewonnen werden. Aus Abb. 4.4 geht hervor, dass bei niedrigen Temperaturen lediglich eine nicht aufgelöste Bande von Rotationslinien, die dem Übergang  $v = 0 \rightarrow v = 1$  (Q-Zweig,  $\Delta J = 0$ ) entspricht, detektiert werden kann. Die thermische Energie reicht nicht aus, um höhere Vibrationsenergieniveaus signifikant zu besetzen. Eine nennenswerte Besetzung des ersten Vibrationsenergieniveaus findet erst ab etwa 1000 K statt, weshalb man diese zweite Bande auch als erste heiße Bande bezeichnet. Ab etwa 2000 K wird eine dritte Bande besetzt, die dem Übergang  $v = 2 \rightarrow v = 3$  entspricht.

Die aufgelösten Rotationsübergänge der ersten Bande des Q-Zweigs entsprechen den Übergängen Q(20)-Q(40). Ungerade Übergänge, die nur ein Viertel der Intensität der

<sup>4</sup>Im Gegensatz dazu bleibt die Vibrationsquantenzahl bei reiner Rotations-CARS erhalten ( $\Delta v = 0$ ) und die Rotationsquantenzahl ändert sich um  $\Delta J \pm 2$  (S- und O-Zweig).

<sup>5</sup>Die Berechnung in CARSFT wurde mit folgenden Parametern durchgeführt: Absoluter Druck 1 bar, spektrale Pumplaserbreite  $1 \text{ cm}^{-1}$ , Linienbreite des Detektionssystems  $0,75 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 4.4.:** Vier mit CARSFT berechnete N<sub>2</sub>-Spektren für 300, 1200, 1800 und 2400 K.

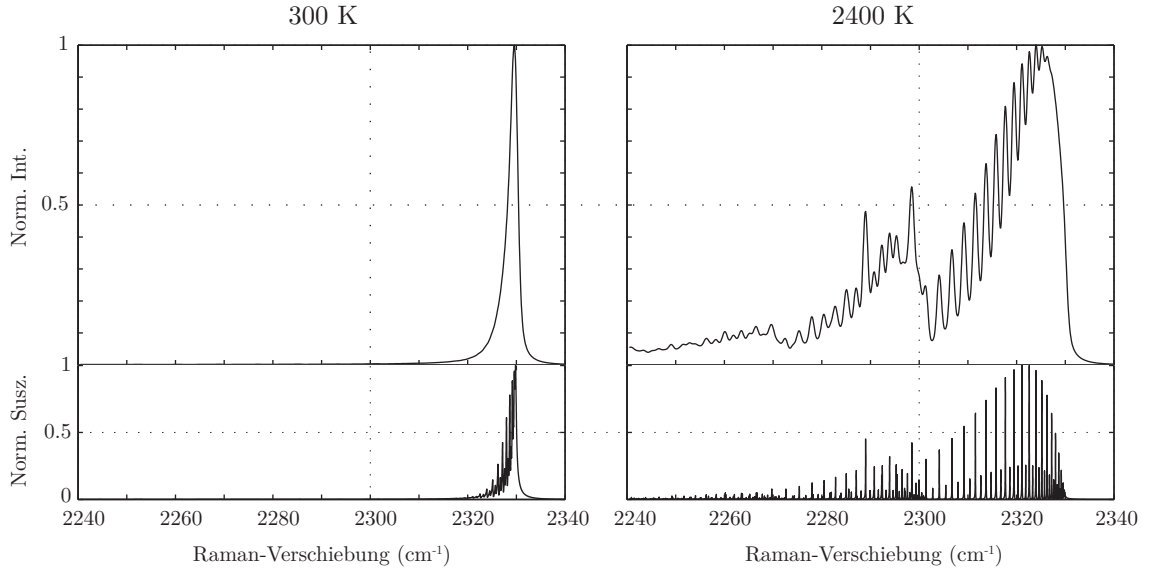
geraden Übergänge aufweisen [48], werden nicht aufgelöst. Die beiden Maxima innerhalb der zweiten Bande entstehen durch spektrale Überlagerung von Übergängen der ersten ( $Q(>40)$ ) mit der zweiten Bande.

Der Zusammenhang zwischen den CARS-Signalen und der spektralen Verteilung des Quadrats der Suszeptibilität ist in Abb. 4.5 für zwei Temperaturen (300 und 2400 K) gezeigt. Spektren und Suszeptibilitäten wurden mit CARSFT unter Verwendung der genannten Parameter berechnet. Diese Abbildung macht deutlich, dass die spektralen Verläufe von CARS-Signal und Suszeptibilität sehr ähnlich sind, und sich diese im Wesentlichen nur durch die Faltung mit der Gerätefunktion (spektrale Breiten der Laser, Auflösung des Spektrometers) unterscheiden. Unter Annahme eines reinen, Raman-resonanten Mediums kann jeder Suszeptibilitäts-Peak mit einem Lorentzprofil beschrieben werden, beim Übergang zu Gasgemischen ist der im vorherigen Abschnitt beschriebene nichtresonante Anteil zu berücksichtigen.

## 4.2. Experimenteller Aufbau

Wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, basiert der CARS-Prozess auf der räumlichen Überlagerung dreier Laserstrahlen. Die Frequenzen sind dabei so zu wählen, dass die Differenzfrequenz von Pump- und Stokes-Laser  $\Delta\omega_{\text{res}} = \omega_1 - \omega_2$  einem Raman-resonanten Übergang entspricht. Werden für Pump- ( $\omega_1$ ) und Probe- ( $\omega_3$ ) Laser die gleichen Frequenzen ge-





**Abbildung 4.5.:** Zusammenhang zwischen CARS-Signal (oben) und der Suszeptibilität (unten) bei 300 und 2400 K.

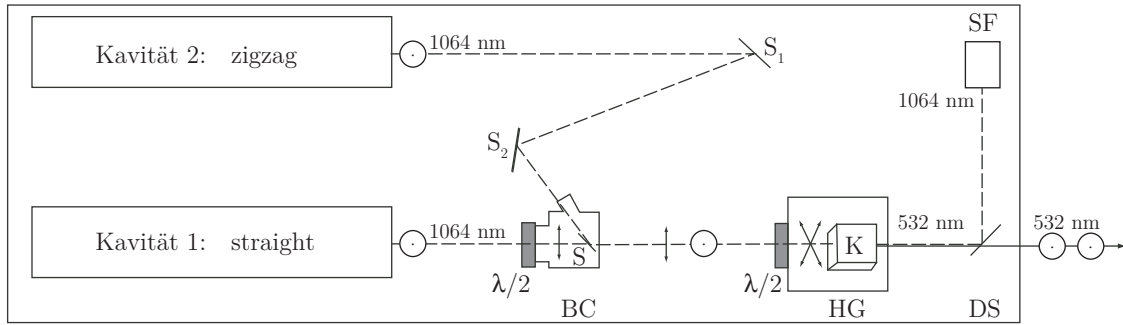
nutzt, so sind nur zwei Laser für den Prozess erforderlich, die in Kombination mit dem Gesamtaufbau im Folgenden beschrieben werden.

#### 4.2.1. Pumplaser

Bei dem eingesetzten Pumplaser (Abb. 4.6) handelt es sich um einen im gütegeschalteten Pulsbetrieb verwendeten 10 Hz Nd:YAG PIV<sup>6</sup>-Laser (NEWPORT, QUANTA RAY PIV-400), dessen beide Kavitäten<sup>7</sup> unabhängig voneinander angesteuert werden können. Diese sind mit einer spektralen Linienbreite von  $< 1,4 \text{ cm}^{-1}$ , einer Pulsdauer von 5 – 10 ns und einem Strahldurchmesser von 9 mm spezifiziert. Um ein möglichst kleines Messvolumen im Fokus der Strahlen erreichen zu können, kommt ein Gerät mit verbessertem Strahlprofil zum Einsatz, dessen räumliches Strahlprofil zu über 80 % dem eines Gauß-Profiles entspricht. Jede Kavität liefert 785 mJ bei 1064 nm und 470 mJ bei der eingesetzten Wellenlänge von 532 nm. Die Frequenzverdopplung wurde mit einem KD\*P-Kristall und die spektrale Trennung von 1064 und 532 nm mit einem dichroitischen Spiegel realisiert [136]. Um zeitauflösende Doppelpuls-Messungen in turbulenten Flammen realisieren zu können, wurde der Pumplaser als PIV-Laser ausgeführt, wodurch zeitliche Temperaturgradienten turbulenter Flammen gemessen werden können. Die räumliche Überlagerung der Fokusse von Kavität 1 (straight) und Kavität 2 (zigzag) im Messvolumen ist nur durch sorgfältige Justage des Spiegels  $S_2$  möglich. Während dieser Feinjustage wurde die relative Lage der Fokusse mithilfe eines Strahlmonitors (DATA RAY INC., WINCAMD), der in der Fokalebene der Einkoppellinse positioniert war, überwacht. Wichtig dabei ist, dass weder das Strahlprofil noch die Laserenergie bei diesem Vorgang beeinträchtigt werden dürfen.

<sup>6</sup>PIV: particle image velocimetry

<sup>7</sup>Die optische Kavität eines Lasers umfasst den Resonator, das Lasermedium und die Blitzlampen.



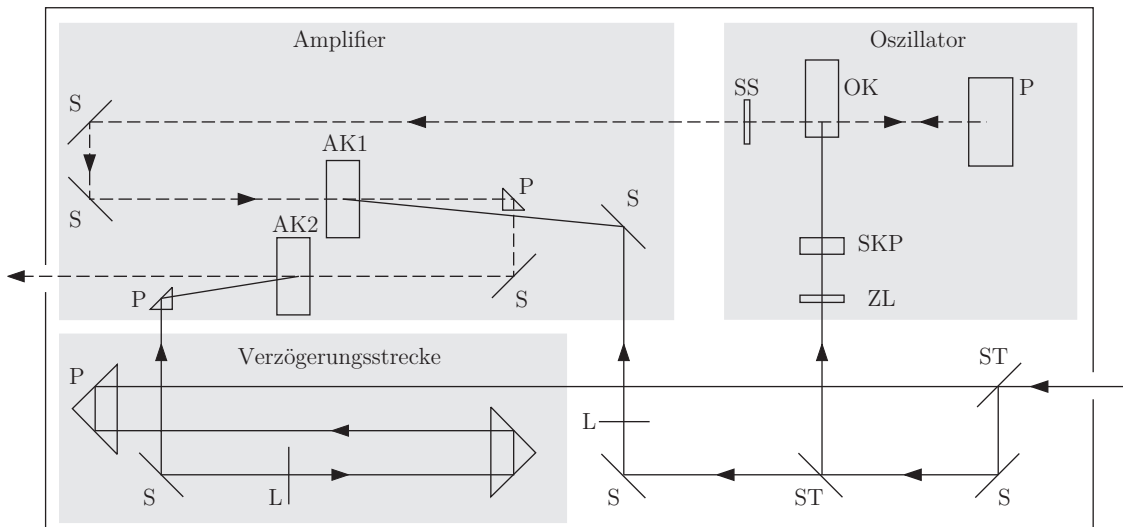
**Abbildung 4.6.:** Aufbau PIV-Pumplaser unter Kennzeichnung der Polarisation. BC beam-combiner, DS dichroitischer Spiegel, HG harmonic generator, K KD\*P Kristall, S Spiegel, SF Strahlfalle.

Dieser vertikal polarisierte Laser lieferte den Pump- und den Probestrahl für den CARS-Prozess und diente weiterhin als Pumplaser für den im nachfolgenden Abschnitt beschriebenen Stokes-Laser.

#### 4.2.2. Stokeslaser

Als breitbandiger, modenloser Farbstofflaser kommt ein modifizierter Nachbau eines MODE-X-Lasers<sup>8</sup> zum Einsatz [52, 110], dessen Aufbau in Abb. 4.7 skizziert ist. Grund-

<sup>8</sup>LASER-SYSTEMS, MODELL ML2



**Abbildung 4.7.:** Aufbau des modenlosen Farbstofflasers. Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf des Pumpstrahls, die gestrichelte Linie den des Stokes-Strahls. - AK Amplifier-Küvette, L Linse, OK Oszillator-Küvette, P Prisma, S Spiegel, SS Streifenspiegel, ST Strahlteiler, SKP stumpfwinkliges-Prisma, ZL Zylinderlinse.

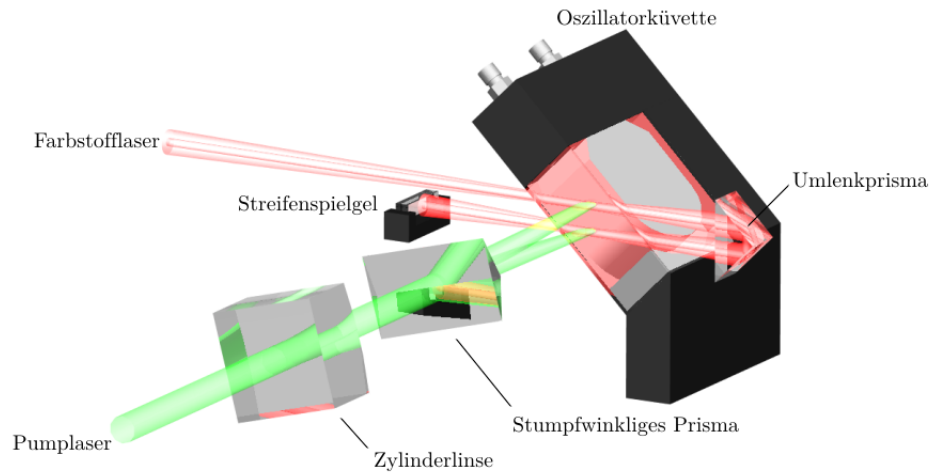


Abbildung 4.8.: Oszillator des Farbstofflasers.

sätzlich kann der Laser in Oszillator, Amplifier und Verzögerungsstrecke gegliedert werden, wobei der Oszillator zur Vermeidung von Longitudinalmoden ohne klassischen Resonator aufgebaut ist; eine ausführliche Beschreibung und Justageanleitung befindet sich in Anhang A. Der Oszillator-Aufbau ist in Abb. 4.8 dargestellt. Etwa 4 % der gesamten Pumpleistung wird mittels einer Zylinderlinse in die Oszillator-Küvette fokussiert, wobei der Pumpstrahl durch den rückseitigen Durchtritt durch ein stumpfwinklig Prisma in zwei Teilstrahlen aufgespalten wird.

Hierdurch entstehen zwei horizontal versetzte Pumpregionen im Lasermedium, in denen es zur Ausbildung von verstärkter spontaner Emission (ASE<sup>9</sup>) kommt. Ein Teil der ASE der unteren Pumpregion wird durch sich selbst zurückreflektiert und infolge stimulierter Emission (Abschnitt 2.3.3) im Lasermedium verstärkt. Das Prisma sorgt für einen vertikalen Versatz des Lasers und eine erneute Verstärkung durch stimulierte Emission in der oberen Pumpregion. Durch das longitudinale Pumpen in den beiden Amplifier-Küvetten wird der Stokes-Laser nicht nur verstärkt, sondern es kommt ferner zum Aufprägen des transversalen Pumpstrahlprofils. Entsprechend der Polarisierung des Pumplasers besitzt auch der Stokes-Laser eine vertikale Polarisierung.

Zur Unterdrückung parasitärer Oszillationen zwischen den parallelen Küvettenwänden, sind diese um ca. 40 ° gegenüber der Vertikalen geneigt eingebaut. Um den bei Doppelpuls-Messungen erforderlichen hohen Farbstoffdurchsatz gewährleisten zu können, kamen, wie sonst nur bei Hochgeschwindigkeitslasern üblich, Hochleistungs-Farbstoffpumpen (SIRAH, HPPC-5000) zum Einsatz, bei denen das Lasermedium während des Betriebs mit Hilfe eines Kühlkreislaufs auf konstanter Temperatur gehalten werden kann. Der resultierende optische Wirkungsgrad des Farbstofflasers beträgt ca. 16 %.

<sup>9</sup>ASE: amplified spontaneous emission

### 4.2.3. Detektor: Spektrometer und Kamera

Die im Messvolumen erzeugten CARS-Signale wurden in einem Spektrometer (SPEX INDUSTRIES, SPEX 1704, CZERNY-TURNER-AUFBAU) mit einer Brennweite von  $f = 1\text{ m}$  und einem Reflektionsgitter mit 2400 Linien pro mm auf einer Kamera abgebildet. Das Gitter wurde dabei in erster Ordnung verwendet. Die eingesetzte CCD-Kamera<sup>10</sup> (PRINCETON INSTRUMENTS, PIXIS 400) besitzt  $1340 \times 400$  Pixel, woraus mit einer Pixelgröße von  $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$  eine Chipgröße von 8 mm in vertikaler und 26,8 mm in spektraler Richtung resultiert.

Zur spektralen Kalibrierung wurden zwei Emissionslinien (473,41 und 479,26 nm) einer Xenon-Niederdruck-Gasentladungslampe (LOT ORIEL, LSP033) genutzt. Die sich daraus ergebende Pixelauflösung in spektraler Richtung liegt bei  $0,31\text{ cm}^{-1}$ . Bei einer Eintrittsspaltbreite von  $40\text{ }\mu\text{m}$  konnte die Halbwertsbreite einer Linie mit 2,5 Pixel abgebildet werden, was einer realen Auflösung von  $0,77\text{ cm}^{-1}$  entspricht. Es wurde keine spektrale Übertragungsfunktion (vgl. Abschnitt 3.3.5.4) bestimmt, da diese, durch die bei der Auswertung durchgeführte Normierung auf das nichtresonante Signal, herausfallen würde.

Die Kamera des 10 Hz-Systems wurde mit 20 Hz ausgelesen, um zwischen den Laserpulsen ein Hintergrundspektrum am gleichen Ort und bei gleicher Belichtungszeit aufnehmen zu können. Dies ist insbesondere bei Messungen in Flammenbereichen mit starker Chemolumineszenz wichtig, da die spektrale Lage der  $\text{C}_2$ -Chemolumineszenz<sup>11</sup> mit der des CARS-Signals übereinstimmt. Diese zusätzliche Information in den Hintergrundspektren wird in Kapitel 6 genutzt, um neben der Temperatur auch den relativen Verlauf der räumlichen  $\text{C}_2$ -Lumineszenzintensität in der Flamme bestimmen zu können.

#### 4.2.3.1. Kinetics Mode

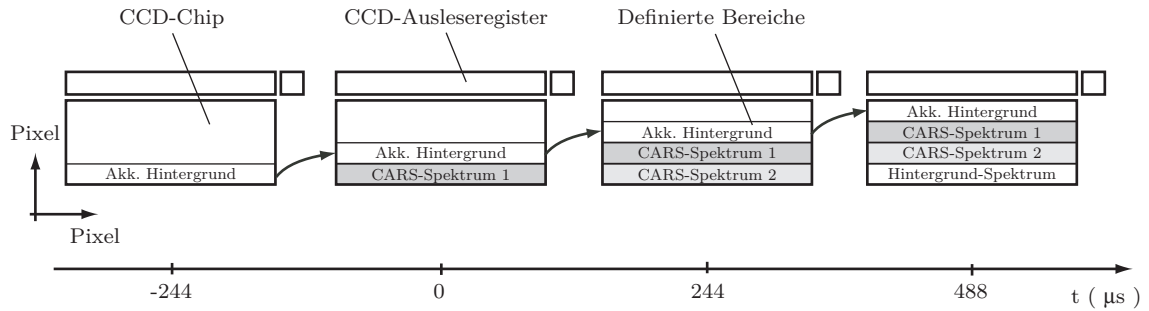
Die limitierende Größe der zeitlichen Auflösung von Doppelpulsmessungen ist die Auslesegeschwindigkeit des Kamerachips. Durch optimierte Software-Einstellungen sind Auslesezeiten von bis zu 15 ms möglich, was jedoch die Zeitskalen turbulenter Fluktuationen ( $\mu\text{s}$ -Bereich) deutlich übersteigt. Durch die Verwendung des KINETICS MODE ist es möglich erweiterte Funktionen des Kamerakontrollers zu nutzen, die die Auslesezeit deutlich reduzieren. Dieser Modus bietet sich insbesondere dann an, wenn nur eine begrenzte Bildanzahl in einer schnellen Abfolge aufzunehmen ist und anschließend für das Auslesen ausreichend Zeit zur Verfügung steht. Begrenzend hierbei ist die Zeilentransferzeit von minimal  $12,2\text{ }\mu\text{s}$  pro Zeile. Daher sollte das Signal auf einen möglichst kleinen Chipbereich fokussiert werden. Durch die Definition fester Auslesebereiche können Spektren zeitaufgelöst aufgenommen werden. Bezogen auf die Doppelpulsaufnahmen bedeutet dies, bei einer vertikalen Signalthöhe von ca. 20 Zeilen, eine Verschiebezeit von  $244\text{ }\mu\text{s}$ .

Anhand der in Abb. 4.9 dargestellten Skizze soll die Arbeitsweise unter Verwendung des Kinetics Mode verdeutlicht werden. Direkt nach dem Auslesen des Chips kommt es aufgrund des fehlenden Shutters und des Dunkelstroms zu einer Akkumulation von Ladungen auf dem Chip. Damit diese keinen Einfluss auf die Spektren haben, werden vor der Aufnahme des ersten CARS-Spektrums (Zeitpunkt 0) die Ladungen des akkumulierten

---

<sup>10</sup>Die Entwicklungen der vergangenen Jahrzehnte führten zu CCD-Chips, deren Inhomogenitäten und Nichtlinearitäten, ganz im Gegensatz zu den CMOS-Chips, vernachlässigt werden können [158].

<sup>11</sup>In den Hintergrundspektren wurden zwei  $\text{C}_2$ -Chemolumineszenz-Banden bei 471 und 473 nm erfasst.

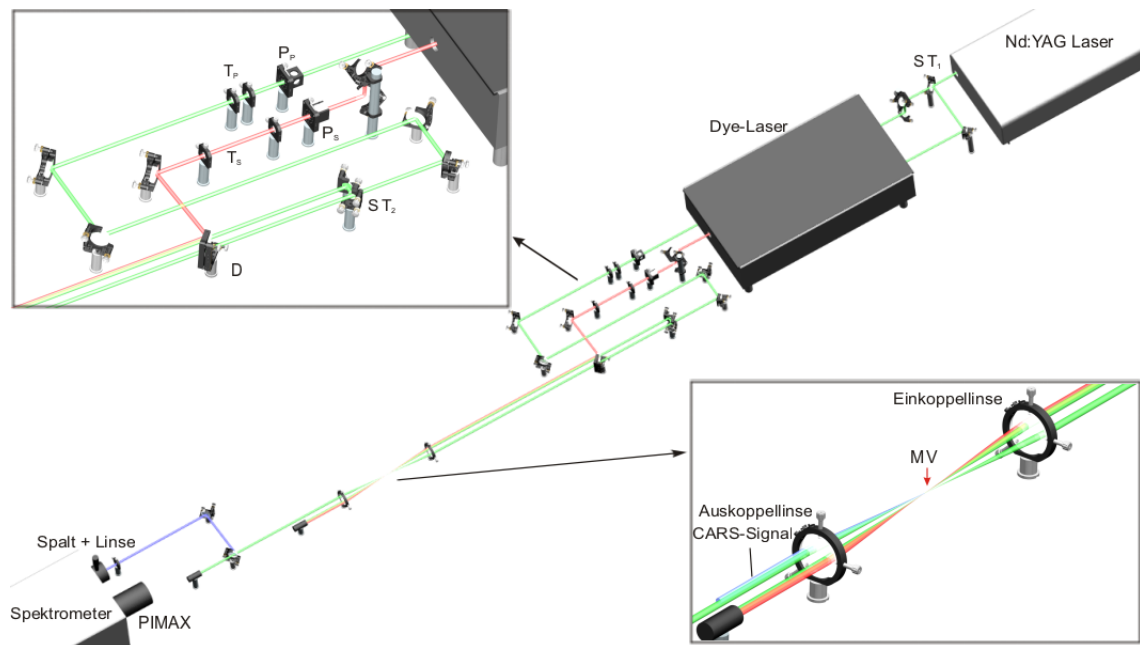


**Abbildung 4.9.:** Definition der Auslesebereiche des CCD-Chips bei Verwendung des Kinetics Mode.

Hintergrundspektrums in Richtung Ausleseregister verschoben. Es folgt die Aufnahme des ersten und zweiten CARS-Signals, sowie des zur Hintergrund-Korrektur benötigten Hintergrundspektrums, wobei nach jeder Aufnahme die Ladungen um die entsprechende Zeilenanzahl verschoben werden. Erst nachdem diese zeitkritischen Aufnahmen abgeschlossen sind, erfolgt das Auslesen über das CCD-Ausleseregister.

#### 4.2.4. Strahlführung

Das CARS-System besteht aus den zuvor beschriebenen Hauptkomponenten: Pump- und Stokes-Laser, Spektrometer sowie Optiken. Die erste Optik nach dem Pumplaser ist ein



**Abbildung 4.10.:** Gesamtaufbau des CARS-Systems. D Dichroitischer Spiegel, MV Messvolumen, P Polarisationswürfel, ST Strahlteiler, T Teleskop

Strahlteiler ( $ST_1$ ), der 30 % der Intensität des Nd:YAG-Lasers über einen Spiegel in den Farbstoff-Laser einkoppelt. Der transmittierte Anteil steht dem CARS-Prozess zur Verfügung und wird über ein Periskop auf einer Strahlhöhe von 90 mm unter dem Stokes-Laser hindurchgeführt. Die Kombination von  $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und Glan-Polarisator ( $P_P$ ) erlaubt eine stufenlose Variation der Laserenergie; ferner wurde damit die Polarisation von vertikal nach horizontal gedreht. Das darauf folgende Teleskop ( $T_P$ ), bestehend aus einer plankonkaven ( $f = 500$  mm) und einer plankonvexen ( $f = 550$  mm) Linse, dient zum Anpassen der Strahldivergenz, damit die Fokusse longitudinal in Strahlrichtung verschoben und somit optimal im Messvolumen überlappt werden können. Neben dieser räumlichen Justage ermöglicht die aus Spiegeln bestehende Verzögerungsstrecke die Anpassung des zeitlichen Überlappens der drei Laserpulse.

Entsprechend dieses Aufbaus befinden sich im Strahlengang des Stokes-Lasers ebenfalls ein Periskop, eine Kombination von  $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und Glan-Polarisator ( $P_S$ ) sowie einem Teleskop ( $T_S$ ). Die Polarisation wurde ebenfalls auf horizontal gedreht. Bevor die Strahlen über einen dichroitischen Spiegel (HR 607 nm, HT 532 nm) kombiniert werden, wird der Pumpstrahl mithilfe eines horizontal aufgebauten Persikops, bestehend aus einem Strahlteiler ( $T = 50$  %,  $R = 50$  %) und einem Spiegel, in zwei horizontal versetzt parallele Strahlen gleicher Intensität aufgespalten. Die drei parallelen Strahlen werden mit der Einkoppellinse ( $f = 300$  mm) ins Messvolumen fokussiert und mit der darauf folgenden Auskoppellinse ( $f = 300$  mm) parallelisiert.

Aufgrund der Anforderungen nach einem kleinen Messvolumen zur Auflösung der Wandtemperaturgrenzschichten und der durch Gl. (4.1) formulierten Bedingung der Energieerhaltung wurde die planare BOXCARS-Methode gewählt. Entsprechend Abb. 4.10 (unten rechts) verlaufen beim planaren BOXCARS-Phasematching alle vier Strahlen in einer Ebene, wodurch die bestmögliche räumliche Auflösung der thermischen Grenzschicht gewährleistet ist. In Abhängigkeit des horizontalen Abstandes der zu fokussierenden Strahlen können die Länge des Messvolumens und somit die Signalintensität angepasst werden. Bei einem radialen Abstand vom Linsenmittelpunkt von 10.5 und 12 mm für den Pump- bzw. Stokes-Strahl ergeben sich gemäß Abb. 4.1 folgende Winkel:  $\alpha = 2^\circ$ ,  $\beta = 2,3^\circ$  und  $\gamma = 1,7^\circ$ .

Durch die räumliche Trennung des Strahlenverlaufs können der Stokes- und ein Pumpstrahl in eine Strahlfalle geführt werden, sodass neben dem CARS-Signal nur der Pumpstrahl übrig bleibt, dessen Lage nach der Parallelisierung durch die Auskoppellinse mit dem CARS-Signal überlappt. Die spektrale Trennung geschieht über zwei dichroitische Spiegel (HR 473 nm, HT 532 nm), die das CARS-Signal ins Spektrometer einkoppeln und einen schmalbandigen Notch-Filter ( $T_{\text{Notch}} < 10^{-6}$ ,  $T_{\text{Passband}} > 0.9$ ). Eine Linse ( $f = 100$  mm) fokussiert das Signal auf den Eintrittsspalt des Spektrometers, das zur spektralen Auflösung und Abbildung auf dem CCD-Chip genutzt wird.

### 4.3. Auswertung

Die Auswertung der CARS-Spektren basiert auf dem Programm CARSFT, welches in der Lage ist, theoretisch berechnete Spektren unter Minimierung der Residuen an die gemessenen Spektren anzupassen. Aufgrund dieser modellbasierten Auswertung kann die

CARS als kalibrierfrei bezeichnet werden. Die Auswertung wird von einem übergeordneten MATLAB-Skript durchgeführt, das die mit der Kamerasoftware WinSpec (PRINCETON INSTRUMENTS) aufgenommenen Messdaten aufbereitet, CARSFT startet und die Ergebnisse speichert. Der Austausch der Daten sowie der für die Fits benötigten Parameter erfolgt über ASCII-Dateien, die von MATLAB erstellt bzw. angepasst werden. Vor der Kompilierung des in FORTRAN 77 geschriebenen Programms CARSFT wurden interaktive Abfragen zugunsten einer automatisierten Ausführung entfernt.

### 4.3.1. Aufbereitung der Messdaten

Durch die Subtraktion der Schuss-zu-Schuss gemittelten Hintergrundspektren von den CARS-Spektren können die Messdaten um die Einflüsse des Detektors, der Umgebung sowie der Flamme korrigiert werden. Der Dunkelstrom der Kamera und der Umgebungseinfluss sorgen für einen breitbandigen Hintergrund, wohingegen eine schmalbandige Chemolumineszenz-Bande von  $C_2$  spektral mit der ersten Bande des CARS-Spektrums zusammenfällt, was insbesondere bei Messungen im Bereich der Flammenfront zu stark verzerrten CARS-Spektren führen kann.

Bei Messungen wird durch die Normierung des resonanten auf das nichtresonante CARS-Signal dem spektralen Stokes-Laserprofil, sowie der spektralen Übertragungsfunktion des Detektionssystems Rechnung getragen. Um den Rauscheinfluss gering zu halten werden zur Korrektur Schuss-zu-Schuss gemittelte Spektren verwendet. Um das aktuelle Phasematching und den nicht auszuschließenden spektralen Drift des Stokes-Lasers zu berücksichtigen, werden die Messdaten mit zeitnah aufgenommenen nichtresonanten Referenzspektren korrigiert. Die darauf folgende Normierung auf das eigene spektrale Integral sorgt für ähnliche absolute Intensitäten aller Spektren. Vor der Übergabe an CARSFT wird die Quadratwurzel der Messdaten berechnet, da die Signale gemäß Gl. (4.16) proportional zum Quadrat der Suszeptibilität sind.

### 4.3.2. Fit-Variablen

Die Auswertung mittels CARSFT erfordert die Bereitstellung von Angaben hinsichtlich verschiedener Randbedingungen, welche in Kontroll- und Konvergenzvariablen unterschieden werden können. Mit Verweis auf eine ausführliche Diskussion der Parameter in [37] werden die Parameter an dieser Stelle nur kurz angeführt.

#### 4.3.2.1. Kontrollvariablen

Zur Abbildung des Versuchsaufbaus und zur Steuerung von CARSFT stehen insgesamt 17 Kontrollvariablen zur Verfügung. So können hinsichtlich des Versuchsaufbaus Polarisation und Winkel der Laserstrahlen definiert werden. Die Vorgabe des auszuwertenden Wellenzahlbereichs erfolgt ebenfalls über Kontrollvariablen. Insbesondere bei Messungen in Bereichen reinen Brennstoffs zeichnen sich die CARS-Signale gemäß Gl. (4.18) durch einen hohen nichtresonanten Anteil aus. Dies kann durch Anpassung der Hintergrund-Suszeptibilität berücksichtigt werden.

Eine weitere Kontrollvariable bietet die Möglichkeit der Modellanpassung zur Beschreibung der in Abschnitt 4.1.3 diskutierten Linienform der Raman-resonanten Übergänge.

#### 4.3.2.2. Konvergenzvariablen

Die 26 Konvergenzvariablen können entweder a priori festgelegt oder während des Auswerteprozesses innerhalb zu definierender Grenzen variiert werden. Werden zu viele Parameter zur Anpassung freigegeben, so wirkt sich dies negativ auf das Konvergenzverhalten aus und findet in relativ langen Auswertezeiten Ausdruck.

Zentrale Konvergenzvariablen sind der absolute Druck, die Linienbreiten von Laser und Detektionssystem sowie die Streckung der spektralen Achse. Die Parameter wie spektraler Versatz, Intensitäts-Offset, Skalierung der Signalintensität, Linienbreiten-Multiplikator,  $N_2$ -Molenbruch sowie die zu ermittelnde Temperatur sind für jeden Schuss erneut anzupassen.

#### 4.3.3. Auswertung der Messdaten

Die Auswertung der Messdaten beruht wie bereits beschrieben auf der modifizierten Version von CARSFT, die eine iterative Auswertung ohne Benutzereingaben ermöglicht. Bei der Messung einer kompletten Messreihe ist lediglich die Starttemperatur<sup>12</sup> für den ersten Messpunkt vorzugeben. Die von CARSFT ermittelte Temperatur dient dem darauf folgenden Messpunkt als neuer verbesserter Startwert, da davon ausgegangen wurde, dass sich die Temperatur bei Messungen mit hoher räumlicher Auflösung nicht sprunghaft ändert.

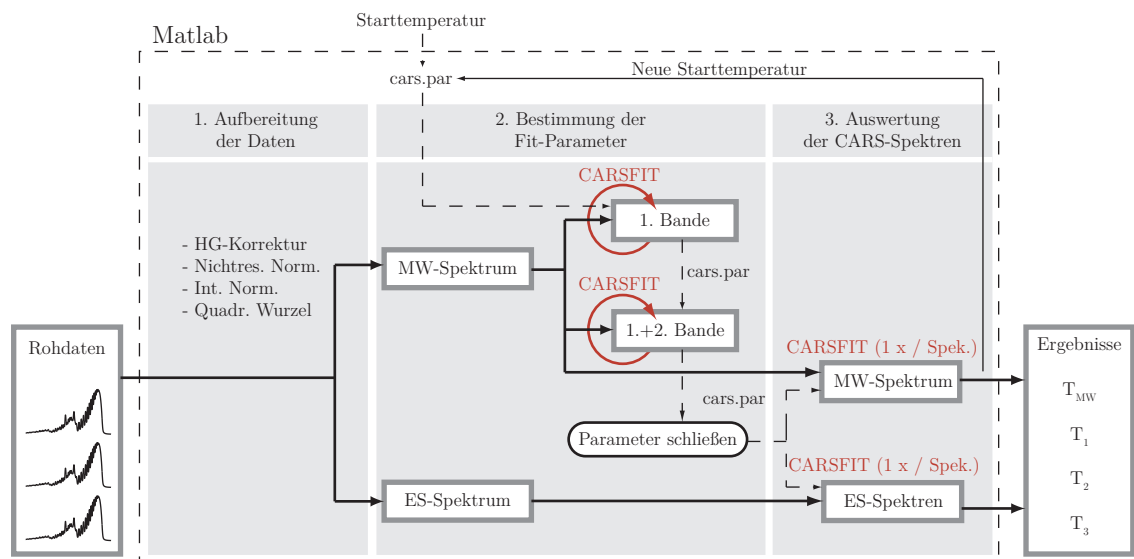
Eine schematische Darstellung des Auswerteprozesses ist in Abb. 4.11 dargestellt. Nach der Aufbereitung der Messdaten durch: Hintergrundkorrektur, Normieren auf nichtresonantes Spektrum, Normieren auf Mittelwert und Berechnen der Quadratwurzel, werden unter Freigabe aller zentralen Konvergenzvariablen die Fit-Parameter zunächst nur für die ersten Bande ( $2302 - 2340 \text{ cm}^{-1}$ ) erstellt. Die von CARSFT angepassten Fit-Parameter (ASCII-Datei: cars.par) werden als verbesserter Ausgangspunkt für den darauf folgenden Iterationsschritt genutzt. Diese, in Abb. 4.11 als rote Pfeile dargestellte, iterative Anpassung führt in der Regel nach 2-5 Iterationen zu einer Konvergenz. Nach erfolgter Konvergenz wird der Wellenzahlbereich des aktuellen Fit-Parametersatzes auf  $2273 - 2340 \text{ cm}^{-1}$  erweitert, sodass erste und zweite Bande des CARS-Spektrums in gleicher Weise angefitet werden können.

Nach der Ermittlung des geeigneten Parametersatzes beschränkt MATLAB die freien Parameter in der cars.par-Datei auf das Intensitäts-Offset, die Skalierung der Intensität und die Temperatur. Dieser aus Kontroll- und Konvergenzvariablen bestehende Datensatz stellt den Ausgangspunkt für den Fit des Mittelwert-Spektrums sowie der Einzelschuss-Spektren dar. Jedes Spektrum wird einmal ausgewertet und die Ergebnisse von MATLAB in einer Datei gespeichert. Die Ergebnisse der Auswertung eines Einzelschuss-Spektrums und eines über 400 Schüsse gemittelten Spektrums sind in Abb. 4.12 zu sehen. Die über einem

---

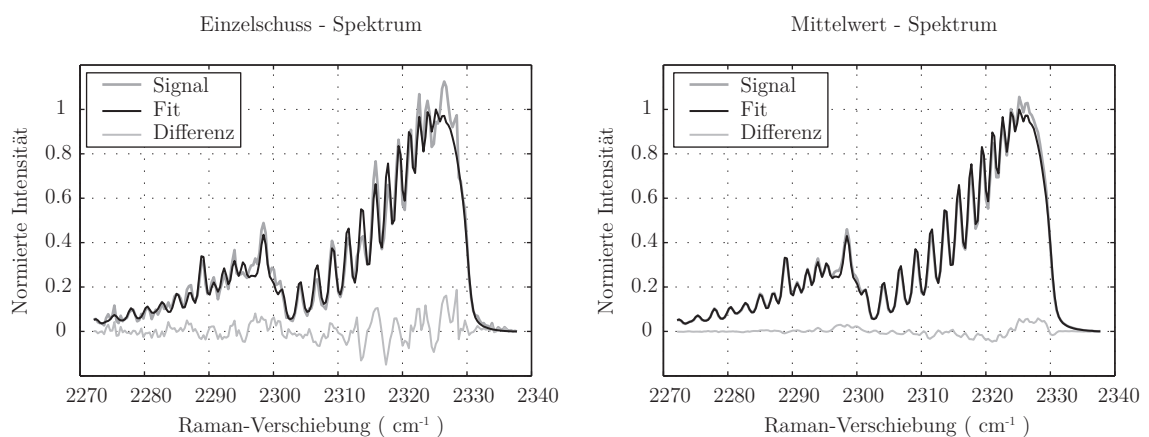
<sup>12</sup>Die Starttemperatur sollte bis auf  $\pm 300 \text{ K}$  genau getroffen werden.





**Abbildung 4.11.:** Schematische Darstellung des CARS-Auswerteprozesses. Die Kreise repräsentieren den iterativen Fit-Prozess zur Ermittlung der Konvergenzvariablen. MW Mittelwertspektrum, ES Einzelschusspektrum.

stöchiometrisch betriebenen Flachflammenbrenner gemessenen Temperaturen liegen für das Einzelschuss- und das Mittelwert-Spektrum bei 2207 bzw. 2198 K. Die dazugehörigen Beträge der spektral gemittelten absoluten Residuen lagen bei  $7,8 \cdot 10^{-2}$  und  $3,7 \cdot 10^{-3}$ .



**Abbildung 4.12.:** Gemessene und von CARSFT angepasste Spektren, sowie die dazugehörigen Differenzen. Links Einzelschuss- und rechts über 400 Schüsse gemitteltes Mittelwert-Spektrum.

## 4.4. Charakterisierung und Ergebnisse

Dieser Abschnitt beschäftigt sich zunächst mit der Charakterisierung des Lasersystems, bevor anhand von Testfällen der statistische und systematische Fehler des CARS-Systems bestimmt wird.

### 4.4.1. Charakterisierung des Lasersystems

#### 4.4.1.1. Räumliche und zeitliche Auflösung

Das durch den Überlapp der drei CARS-Strahlen definierte Messvolumen legt die räumliche Auflösung des CARS-Systems fest: Mit sinkender Brennweite der Einkoppellinsen-Brennweite steigt die räumliche Auflösung, was allerdings zu einer Verringerung der CARS-Signalintensität<sup>13</sup> führt. Der zur Bestimmung der relativen Lage der Fokusse eingesetzte Strahlmonitor (DATA RAY INC., WINCAMD) wurde auch zur Bestimmung der Halbwertsbreite der Strahldurchmesser von Pump- und Stokes-Laser im Fokus herangezogen. Diese betrugen  $65\text{ }\mu\text{m}$  für die Pump- und  $78\text{ }\mu\text{m}$  für den Stokes-Laser. Da das CARS-Signal nur in Bereichen des Überlappens aller Strahlen erzeugt wird, kann der Durchmesser des Messvolumens mit  $65\text{ }\mu\text{m}$  angegeben werden. Die Länge des Messvolumens wurde mithilfe eines  $100\text{ }\mu\text{m}$  dicken Glasplättchens bestimmt, welches in Strahlrichtung durch den Fokus verfahren wurde. Anhand des dabei erzeugten nichtresonanten Signals wurde die Messvolumenlänge auf  $1,9\text{ mm}$  bestimmt. Die mittels einer Photodiode ermittelte zeitliche Pulsbreite beträgt  $9\text{ ns}$ .

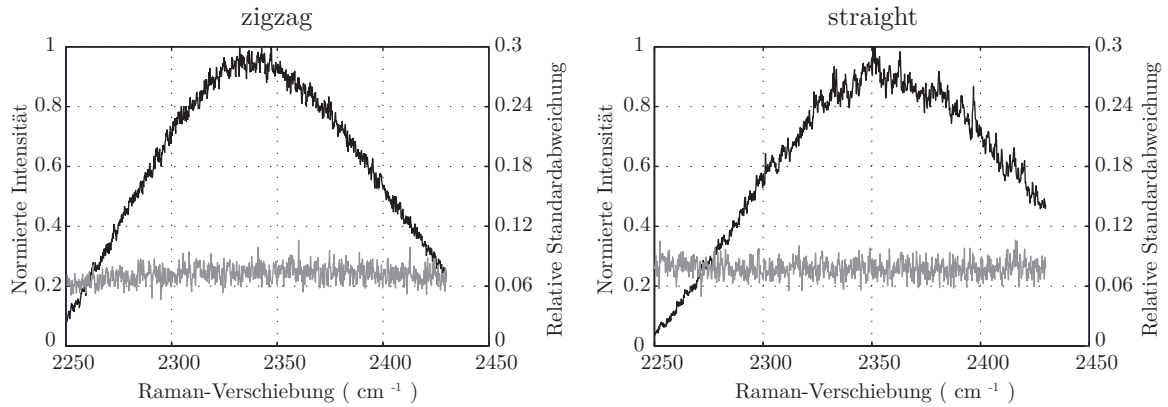
#### 4.4.1.2. Spektrales Stokes-Laserprofil

Die spektrale Intensitätsverteilung und somit auch das spektrale Rauschen des Stokes-Lasers, spiegeln sich direkt im CARS-Signal wider. Durch hohes spektrales Rauschen können sich benachbarte Ausschnitte des CARS-Signals unterschiedlich stark ausbilden, was zu einer spektralen Ungleichgewichtung der gemessenen gegenüber den berechneten CARS-Signalen führt [93]. Daher ist bei der Justage des Stokes-Lasers (Anhang A) neben der absoluten Intensität und dem spektralen Profil auch das spektrale Rauschen als Kriterium zu berücksichtigen. Weiterhin sind dem System die Schuss-zu-Schuss-Schwankungen des Pumplasers aufgeprägt.

In Abb. 4.13 sind die über 50 Schüsse gemittelten spektralen Profile des Stokes-Lasers über der Raman-Verschiebung dargestellt; hierbei ist zwischen den Profilen beider Kavitäten des Pumplasers zu unterscheiden. Im vorliegenden Fall wurde die Justage auf die zigzag-Kavität optimiert, was in dem deutlich gleichmäßigeren spektralen Verlauf Ausdruck findet. Ferner sind die relativen Schuss-zu-Schuss-Standardabweichungen dargestellt, die sich durch spektrale Mittelung zu  $7,6\text{ }\%$  und  $7,7\text{ }\%$  für zigzag- und straight-Kavität ergeben.

---

<sup>13</sup>Gemäß Gl. (4.16) ist die CARS-Signalintensität proportional zu  $I^2$ .



**Abbildung 4.13.:** Über 50 Schüsse gemitteltes spektrales Profil des Stokeslasers, sowie die auf den Mittelwert bezogene Schuss-zu-Schuss-Standardabweichung in Abhängigkeit von der Raman-Verschiebung. Links zigzag-, rechts straight-Kavität.

#### 4.4.2. Charakterisierung des Messsystems

Durch die Vermessung von Referenzobjekten bekannter Temperatur können Präzision und Akkuratheit des CARS-Systems ermittelt werden. Hierzu kamen ein Rohrofen und ein adiabater Flachflammenbrenner zum Einsatz.

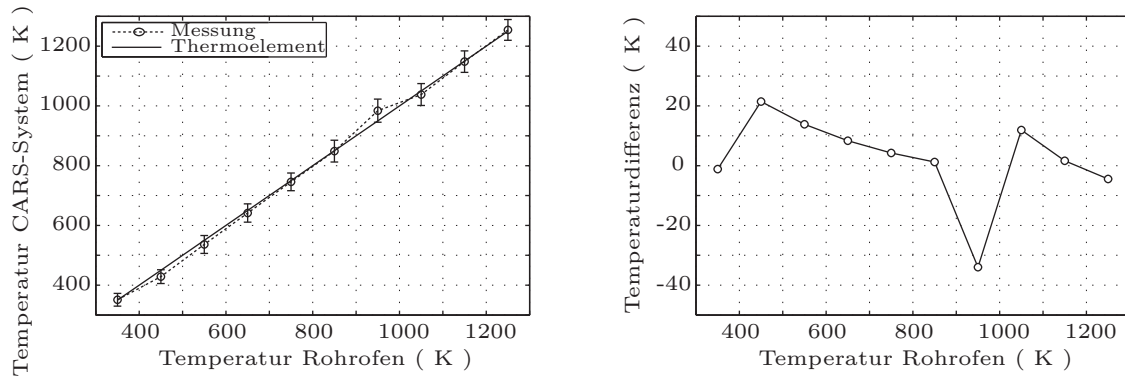
##### 4.4.2.1. Rohrofen

Zur Charakterisierung des CARS-Systems im Temperaturbereich von 300 bis 1250 K wurde ein Rohrofen (HB150 EURO THERM-REGLER 2116) mit einer Länge von 600 mm und einem Innendurchmesser von 40 mm verwendet, in dessen Mitte eine homogene Temperaturverteilung in radialer Richtung angenommen wird. Strahlungsverluste an die Umgebung spielen daher eine untergeordnete Rolle.

Für die Messungen wurde der Ofen mittig um das Messvolumen positioniert und dessen Enden, zur Minderung konvektiver Wärmeverluste, durch zwei Quarzglasscheiben verschlossen. Zur Temperaturreferenz diente ein Thermoelement vom Typ K, dessen maximaler Fehler mit  $\Delta T = \pm 1.5 \text{ K}$  für  $T < 648 \text{ K}$  und mit  $\Delta T = \pm 0.004 \cdot T$  für  $T > 648 \text{ K}$  angegeben war. Aufgrund des hohen Temperaturgradienten in Ofen-Längsrichtung und der beschränkten Zugänglichkeit des Messvolumens, wurde die Position des Thermoelements so gewählt, dass diese Temperatur mit der des CARS-Systems bis auf 1,6 K übereinstimmt. Dies ist für den in Abb. 4.14 dargestellten Messpunkt bei 1150 K der Fall<sup>14</sup>. Diese temperaturbezogene Anpassung wurde nötig, da die beschränkte Zugänglichkeit des Rohrofens eine andere relative Positionierung nicht erlaubte.

Zur Gewährleistung einer möglichst homogenen Temperaturverteilung im Innern, wurden die Messungen bei abkühlendem Rohrofen durchgeführt. Die Maximaltemperatur betrug dabei 1250 K. Die linke Abbildung zeigt die CARS-Temperatur über der mit dem Thermoelement gemessenen Rohrofen-Temperatur. Es wird deutlich, dass

<sup>14</sup>Um den Ofen nicht zu lange bei dessen Maximaltemperatur von 1300 K betreiben zu müssen, wurde die Justage des Messsystems bei 1150 K vorgenommen.



**Abbildung 4.14.:** Referenzmessung im Rohrofen. Links CARS-Temperaturen, rechts Temperaturdifferenz  $T_{\text{CARS}} - T_{\text{Thermoelement}}$  über den Rohrofen-Temperaturen. Fehlerbalken entsprechen der Schuss-zu-Schuss-Standardabweichung von jeweils 400 Einzelschüssen.

das CARS-System auch bei geringen Temperaturen den Verlauf gut wiedergibt. Die entsprechenden systematischen Abweichungen sind in Abb. 4.14 rechts dargestellt. Die maximale Abweichung beträgt  $\Delta T = -33 \text{ K}$  bei  $T_{\text{TE}} = 450 \text{ K}$ , wobei der Wert eher als Ausreißer anzusehen ist. Ohne diesen beträgt der Mittelwert des Betrages der Abweichung  $6,8 \text{ K}$ . Die sprunghaften Änderung der Temperaturdifferenzen bei  $350$  und  $950 \text{ K}$  könnten auf die Verwendung von Neutralsdichtefilter zur Abschwächung des CARS-Signals zurückgeführt werden; weitere Tendenzen hinsichtlich der Akkuratheit können nicht abgeleitet werden. Früher durchgeführte Kalibriermessungen von [46], bei welchen ein Kalibrierofen mit Hochtemperaturthermoelement in einem Temperaturbereich von  $300$  bis  $2000 \text{ K}$  zum Einsatz kam, ergaben Abweichungen, die stets kleiner als  $40 \text{ K}$  waren. Hinsichtlich des systematischen Fehlers sind somit beide CARS-Systeme vergleichbar.

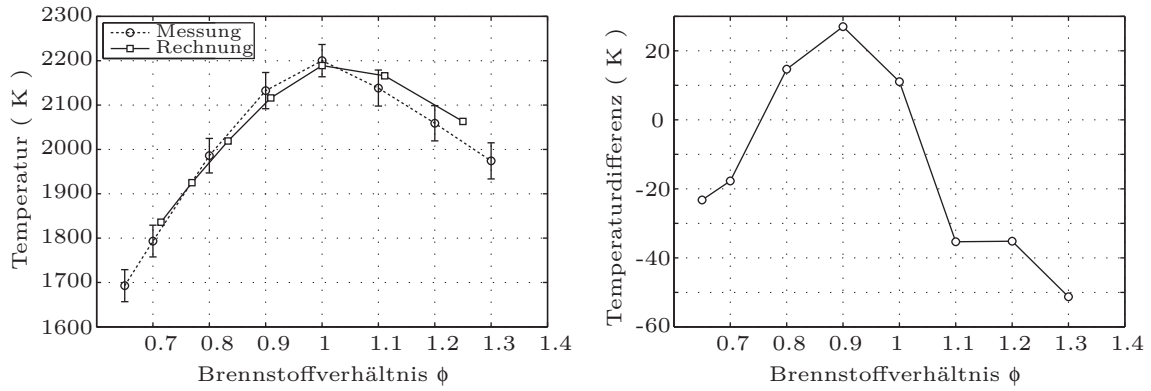
Der statistische Fehler wird im Zusammenhang mit den nachfolgenden Messungen an der adiabaten Flachflamme diskutiert.

#### 4.4.2.2. Flachflamme

Entsprechend der im vorigen Abschnitt beschriebenen Charakterisierung bei geringen Temperaturen kann das CARS-System auch bei hohen Temperaturen charakterisiert werden. Hierzu kommt ein quasi-adiabater Flachflammenbrenner [68] zum Einsatz, wobei das Brennstoffverhältnis der vorgemischten, laminaren Flachflamme zwischen  $0,65$  und  $1,3$  variiert werden kann und sich diese in einer Höhe von  $1,5 - 2,5 \text{ mm}$  über dem Brenner stabilisiert. Die Messungen wurden mittig in einer Höhe von  $20 \text{ mm}$  über der Brenneroberfläche durchgeführt.

Die Ergebnisse der Brennstoffverhältnis-Variation sind in Abb. 4.15 links für jeweils  $500$  Einzelschüsse dargestellt. Als Referenz dienen in diesem Fall die mithilfe eines eindimensionalen Flamelet-Ansatzes<sup>15</sup> berechneten Verbrennungstemperaturen. Die Wärmeverluste durch Gasstrahlung fanden dabei Berücksichtigung.

<sup>15</sup>CHEM1D [63], Mechanismus GRI-MECH 3.0, siehe Abschnitt 5.4.3



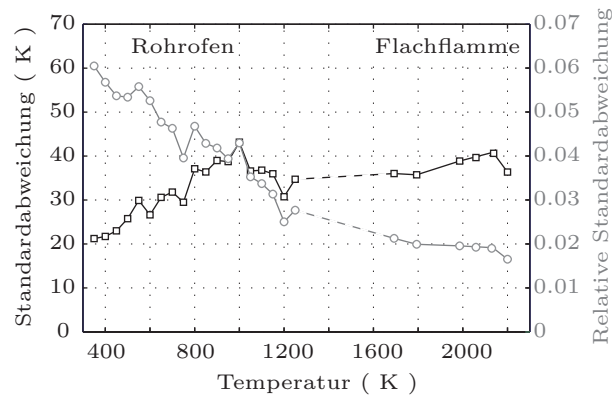
**Abbildung 4.15.:** Referenzmessung über dem Flachflammenbrenner. Links CARS-Temperaturen, rechts Temperaturdifferenz  $T_{\text{CARS}} - T_{\text{Rechnung}}$  über dem Brennstoffverhältnis. Fehlerbalken entsprechen der Schuss-zu-Schuss-Standardabweichung von jeweils 500 Einzelschüssen.

Die rechte Abbildung zeigt die Abweichungen von der Simulation, wobei zur Bestimmung der Abweichungen bei  $\phi = 0,65$  und  $\phi = 1,3$  linear extrapoliert wurde. Die Abweichungen auf der brennstoffreichen (fetten) Seite sind deutlich größer, da es aufgrund unvollständiger Verbrennung durch Festkörperstrahlung der Rußpartikel zu Wärmeverlusten kommt, die in der Berechnung nicht berücksichtigt werden können [29]. Da dem Verlauf der Temperaturabweichung keine eindeutige Tendenz zugeordnet werden kann, wird der systematische Fehler bei typischen Flammentemperaturen als Mittelwert der Beträge der Abweichungen mit 26,9 K angegeben und liegt somit bei 1,6 % für 1700 K und bei 1,2 % für 2200 K.

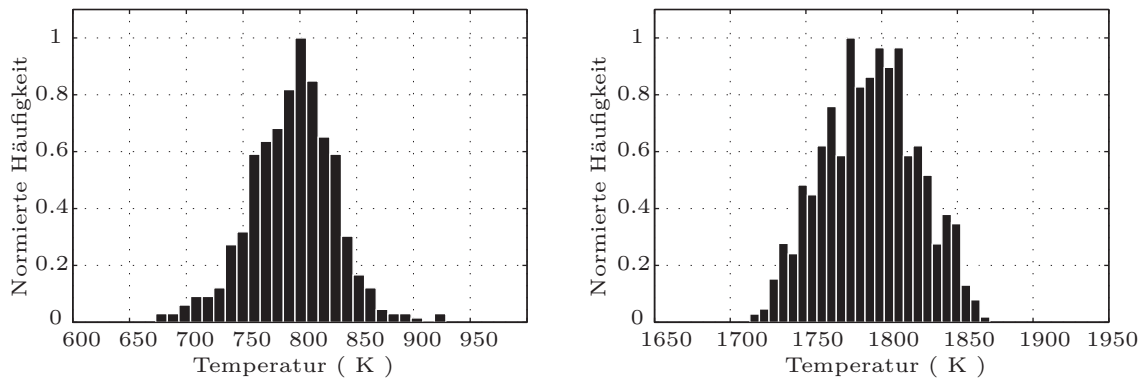
Starke räumliche Temperaturgradienten, wie sie bei turbulenten Flammen vorkommen, können aufgrund des relativ langen Messvolumens zu CARS-Spektren führen, die durch Überlagerung von Signalanteilen aus verschiedenen Temperaturbereichen entstehen. Diese Quelle möglicher systematischer Fehler ist schwierig, wenn nicht unmöglich zu korrigieren [91] und wurde daher in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Abb. 4.16 zeigt die Schuss-zu-Schuss-Standardabweichung der Temperaturen ( $\sigma_{\text{CARS}}$ ) von Rohrofen- bzw. Flachflammenbrenner-Messung über der jeweiligen Referenztemperatur. Für diese ruhenden bzw. laminar-stationären Systeme kann die Standardabweichung als Maß für den statistischen Fehler des CARS-Systems herangezogen werden. Zwei Temperaturverteilungen sind in Abb. 4.17 für 800 bzw. 1800 K dargestellt.

Die Schuss-zu-Schuss-Standardabweichung steigt leicht mit der Temperatur an und liegt im gesamten Temperaturbereich zwischen 21 und 43 K. Die auf den Mittelwert bezogene Standardabweichung ( $\sigma_{\text{CARS}}/T_{\text{CARS}}$ ) sinkt von ca. 6 auf 1,6 %, wobei sie im Bereich typischer Flammentemperaturen stets kleiner als 2 % ist. Ein Vergleich der absoluten Standardabweichungen mit zuvor durchgeführten Messungen von [111], bei denen die Schuss-zu-Schuss Standardabweichung bis zu 50 K betrug, unterstreicht die hohe Präzision des hier eingesetzten CARS-Systems über dem relevanten Temperaturbereich.



**Abbildung 4.16.:** Schuss-zu-Schuss-Standardabweichung (schwarz) sowie relative Standardabweichung (grau) des CARS-Systems.



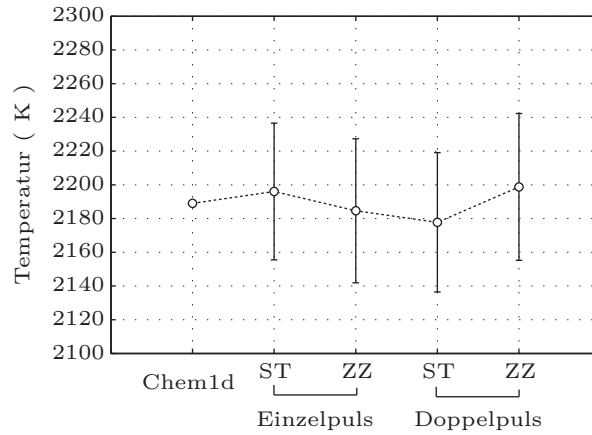
**Abbildung 4.17.:** Temperaturverteilung von jeweils 400 Einzelschüssen. Links für den Rohröfen bei 800 K und rechts für Flachflamme bei  $\phi = 0,7$  bei 1792 K. Die Balkenbreiten entsprechen einer Temperaturdifferenz von 10 bzw. 6 K.

#### 4.4.2.3. Doppelpuls-Messungen

Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, wurde ein PIV-Laser in das CARS-System integriert, um zeitliche Temperaturgradienten in turbulenten Flammen auflösen zu können. Hierzu ist es nötig, die Kamera im Kinetics Mode (Abschnitt 4.2.3.1) zu betreiben, um der Anforderung möglichst hoher Zeilentransferraten gerecht zu werden.

Die Messungen zur Charakterisierung des Doppelpuls-CARS-Systems wurden in einer Höhe von 20 mm über dem stöchiometrisch betriebenen Flachflammenbrenner zunächst für jede Kavität einzeln (zigzag (ZZ) und straight (ST)) und dann für beide zusammen durchgeführt. Der zeitliche Abstand zwischen den Pulsen ist durch die Zeilentransferzeit der Kamera limitiert und betrug bei diesen Messungen  $\Delta t_{\text{Doppelpuls}} = 310 \mu\text{s}$ .

Die Ergebnisse sind in Abb. 4.18 dargestellt, wobei die Fehlerbalken der Schuss-zu-Schuss-Standardabweichung von jeweils 500 Einzelschüssen entsprechen. Die gemessenen Temperaturen liegen zwischen 2178 und 2198 K, wobei die mit CHEM1D berechnete



**Abbildung 4.18.:** Vergleich von Einzel- und Doppelpuls-Messungen.

Temperatur ( $T_{\text{Chem1d}} = 2189 \text{ K}$ )<sup>16</sup> als Referenz angegeben wurde. Die Werte stimmen sehr gut mit der berechneten Temperatur überein; die mittlere Schuss-zu-Schuss-Standardabweichung dieser Untersuchung liegt bei 36 K.

Um eine Überlagerung der zeitlich nachfolgenden mit den bereits aufgenommenen Spektren zu vermeiden, wurde jeder Signalbereich mit 25 anstelle von 15-18 erforderlichen Pixelzeilen definiert. Dieser notwendigen Sicherheit stehen jedoch längere Verschiebezeiten bzw. größere Doppelpulszeiten gegenüber. Wie diese Messung zeigt, ist das Messen von zeitlichen Temperaturgradienten im Heißgasbereich mit diesem Aufbau möglich. Beim Übergang in Bereiche mit starker Chemolumineszenz akkumuliert sich jedoch der Hintergrund ungleichmäßig auf dem Chip, was bei der Hintergrundkorrektur zu einer starken Verfälschung der CARS-Signale führt. Geht man ferner zu turbulenten Flammen über, so können die Dichteschwankungen der turbulenten Flamme zu einem Strahlenversatz<sup>17</sup> und somit zu einer räumlichen Überlappung der Signale führen. All diese Probleme können durch ein Maskieren des Chips umgangen werden, sodass nur noch wenige unmaskierte Zeilen zur Detektion zur Verfügung stehen. Nachteilig hierbei ist allerdings die damit einhergehende Verringerung der Intensität, wenn die CARS-Signale durch die Maskierung teilweise abgeschnitten werden.

### 4.4.3. Charakteristische Eigenschaften des CARS-Signals

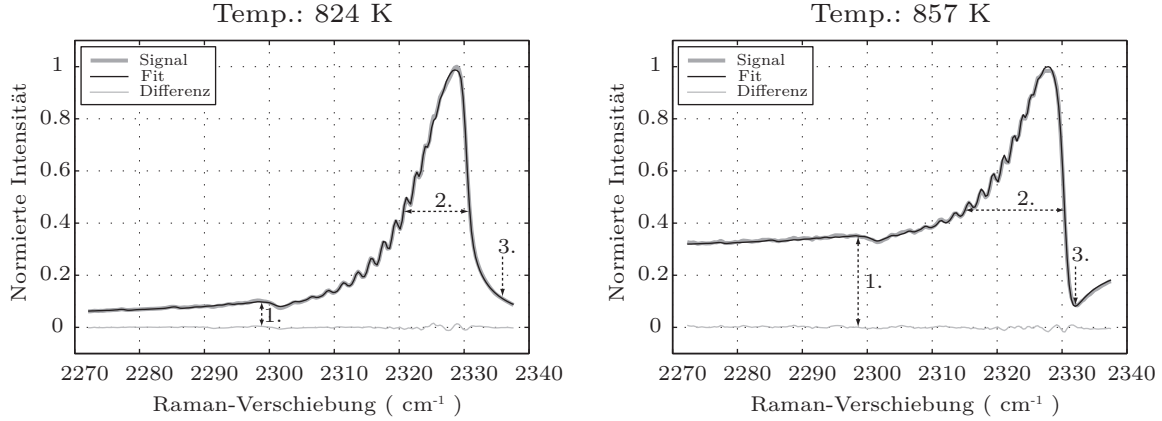
Neben der Charakterisierung des Lasers- sowie des Messsystems geht dieser Abschnitt auf weitere Eigenschaften in den CARS-Signalen ein.

#### 4.4.3.1. Einfluss der $\text{N}_2$ -Konzentration

Die Intensität des CARS-Signals hängt gemäß Gl. (4.16) neben der  $\text{N}_2$ -Teilchenanzahldichte auch von der Suszeptibilität dritter Ordnung ab. In der Diskussion

<sup>16</sup>Unter Berücksichtigung von Strahlungsverlusten

<sup>17</sup>engl.: beam steering



**Abbildung 4.19.:** Einfluss der  $N_2$ -Konzentration auf das CARS-Signal. Zwei bei ähnlicher Temperatur aber unterschiedlichem Brennstoffverhältnis aufgenommene, über 200 Schüsse gemittelte Spektren. Links  $\phi < 1$ ,  $T_{\text{phi}<1} = 824 \text{ K}$ , rechts  $\phi > 1$ ,  $T_{\text{phi}>1} = 857 \text{ K}$ .

zur Beschreibung von  $|\chi^{(3)}|^2$  (Abschnitt 4.1.2.4) wurde bereits erwähnt, dass das nicht-resonante Signal wegen des Mischterms in Gl. (4.18) zu einer starken Abweichung vom Lorentz-Profil der einzelnen Raman-resonanten Übergänge führt. Dieser Zusammenhang kommt insbesondere bei der Untersuchung brennstoffreicher Regionen, wie sie bei Diffusionsflammen vorkommen, zum Tragen. Wegen der geringen  $N_2$ -Konzentration in diesen Bereichen ist die Signalintensität deutlich geringer als bei diesen Temperaturen sonst üblich, und die Form des Spektrums weicht deutlich von der Form des in Abb. 4.4 gezeigten Spektrums ab.

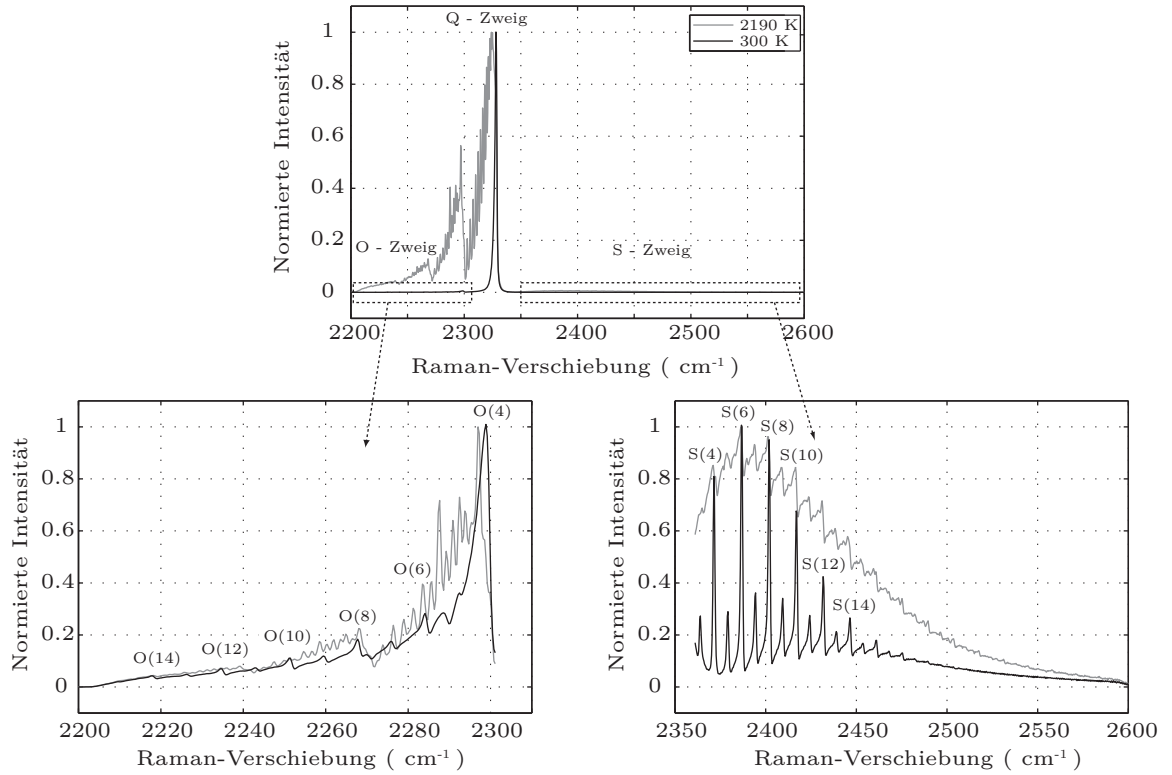
Dieser Unterschied wird in Abb. 4.19 anhand zweier Spektren vergleichbarer Temperaturen verdeutlicht. Zu sehen sind jeweils die über 200 Schüsse gemittelten Spektren mit Fit sowie die sich ergebende Differenz. Beide Spektren entstammen Messungen am Tsuji-Brenner, auf die in Abschnitt 6.1 näher eingegangen wird. Für magere (links) und fette (rechts) Flammenbereiche ergaben sich Temperaturen von 824 bzw. 857 K.

Die Pfeile heben die Unterschiede hervor: Der hohe Hintergrund der zweiten Bande (Pfeil 1) sowie die deutlich größere Breite (Pfeil 2) der ersten Bande sind auf den nichtresonanten Term in Gl. (4.18) zurückzuführen, der dem resonanten Anteil überlagert ist. Die Entstehung des Minimums (Pfeil 3) basiert auf der Interferenz des gesamten Q-Zweiges mit dem breitbandigen, nichtresonanten Hintergrund [47]. Die theoretische Beschreibung ist durch den Mischterm von Gl. (4.18), der die Produktbildung von dispersivem und nichtresonanten Anteil der Suszeptibilität beschreibt, gegeben [22]. Das Auswerten von Signalen mit hohen nichtresonanten Hintergründen ist nur möglich, wenn die Kontrollvariable zur Anpassung des nichtresonanten Hintergrundes (Abschnitt 4.3.2.1) entsprechend angepasst wird.

#### 4.4.3.2. O- und S-Zweig

Die hier eingesetzte CARS basiert auf den rotations-vibrations-Übergängen des Q-Zweiges des  $N_2$ -Moleküls (Abschnitt 4.1.3), und obwohl die Intensität von O- und S-Zweig, mit  $\Delta J = -2$  bzw.  $\Delta J = +2$  (Abschnitt 2.2.2.3) in der Regel weniger als 0,5 % des Q-Zweiges



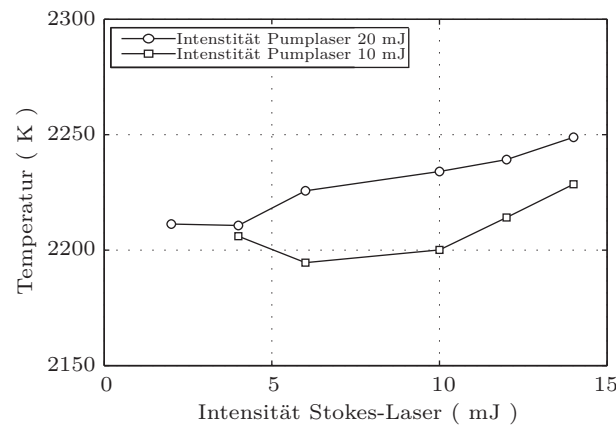


**Abbildung 4.20.:** O-, Q- und S-Zweig des CARS-Spektrums. Gesamtdarstellung oben, sowie O- und S-Zweig auf der linken bzw. rechten Seite. Daten mit [144] abgeglichen.

entspricht, können sie bei den Messungen beobachtet werden. Die P- und R-Zweige, mit  $\Delta J = -1$  bzw.  $\Delta J = +1$ , sind gemäß der Auswahlregeln für das  $N_2$ -Molekül verboten.

In Abb. 4.20 sind zwei über 2000 Einzelschüsse gemittelte, normierte Spektren für 300 bzw. 2190 K über der Raman-Verschiebung dargestellt. Die leichten Erhebungen des schwarz dargestellten, bei Raumtemperatur aufgenommenen, Spektrums beinhalten dabei den O- und S-Zweig; diese sind in den unteren Abbildungen vergrößert dargestellt. Zum Vergleich mit dem bei  $\phi = 1$  aufgenommenen Spektrum wurden beide auf ihr jeweiliges Maximum normiert. Die Kennzeichnung der einzelnen Übergänge bezieht sich auf den entsprechenden Ausgangszustand der Rotationsquantenzahl  $J$ . Durch die mit der Temperaturerhöhung einhergehende Verschiebung zu höheren Quantenzahlen, ist es bei dem bei 2190 K aufgenommenen Spektrum nicht möglich den starken Q- vom O-Zweig zu unterscheiden. Dennoch ist, bis auf den spektralen Versatz von etwa  $1 \text{ cm}^{-1}$ , eine gewisse Ähnlichkeit beider Spektren zu erkennen; dies gilt insbesondere für den S-Zweig.

Bei der Feinjustage des CARS-Systems ist zwischen den starken Peaks des O-Zweiges (O(4)) und evtl. möglichem stimulierten Raman-Pumpen zu unterscheiden; der nachfolgende Abschnitt geht näher hierauf ein.



**Abbildung 4.21.:** CARS-Temperatur in Abhängigkeit von der Stokes-Laserintensität für zwei Pump-laserintensitäten von 10 bzw. 20 mJ. Die unter Berücksichtigung der Strahlungsverluste berechnete Temperatur der stöchiometrischen Flachflamme liegt bei 2189 K.

#### 4.4.3.3. Stimuliertes Raman-Pumpen

Dem Wunsch nach möglichst hohen Signalintensitäten und einem kleinen Messvolumen steht die Gefahr des Auftretens von optisch induzierten Störeffekten gegenüber, die die interessierende Größe während des Messvorgangs beeinflussen, und somit dem Messsystem einen systematischen Fehler aufprägen. Beim CARS-Prozess kann dies durch die in Abschnitt 2.4.3 angesprochene stimulierte Raman-Streuung (SRS) hervorgerufen werden. Die SRS ist ein nichtlinearer Prozess dritter Ordnung und ist aufgrund der verwendeten Laserwellenlängen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  inhärent mit dem CARS-System verknüpft.

Durch die Abstimmung des Stokes-Lasers auf die Raman-Verschiebung können die höheren Vibrationsenergieniveaus des  $N_2$ -Moleküls durch SRS signifikant besetzt werden, wodurch die durch die Boltzmann-Verteilung (Gl. (2.56)) beschriebene, von der Temperatur abhängige, Besetzungsverteilung durch das Messsystem beeinflusst bzw. zu höheren Temperaturen hin verschoben wird. Dieser Effekt wurde erstmals 1987 in [62] veröffentlicht und u.a. durch [29, 120] bestätigt. Das Anfitten solcher Spektren führt zu hohen Residuen, da die gemessenen Spektren keinem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen. Hieraus ergeben sich hohe ausgewertete Flammentemperaturen von bis zu 2550 K [62].

Diese, in der Literatur als Sättigungseffekte bezeichneten, Phänomene sind von den Feldstärken im Messvolumen und somit von Laserenergie, Phasematching und Teleskop-Einstellungen (Abschnitt 4.2.4) abhängig. Sind bei der Justage des Messsystems bei Raumtemperatur höher besetzte Vibrationsenergieniveaus zu erkennen, so ist dies ein eindeutiger Hinweis für SRS. Zur Untersuchung des SRS-Einflusses bei Flammentemperaturen kam der Flachflammenbrenner zum Einsatz. Durch die systematische Variation aller Freiheitsgrade von Laser, Detektionssystem und Messobjekt konnte gezeigt werden, dass die Intensitäten der drei Laser die zentrale Rolle bei der Reduzierung der SRS einnehmen.

Der Einfluss der Stokes-Laserintensität ist in Abb. 4.21 für zwei Pumplaserintensitäten von 10 bzw. 20 mJ dargestellt. Beide Temperaturverläufe zeigen den Anstieg der ausgewerteten Temperatur mit steigender Stokes-Intensität, wobei die Kurve mit höherer Pumplaserintensität um ca. 20 K zu höheren Temperaturen verschoben ist. Wegen zu geringer Signal-Intensitäten konnte der Messpunkt für  $I_{\text{Stokes}} = 2 \text{ mJ}$  und  $I_{\text{Pump}} = 10 \text{ mJ}$  nicht ausgewertet werden; der Anstieg bei dem benachbarten Messpunkt ( $I_{\text{Stokes}} = 4 \text{ mJ}$ ) ist ebenfalls auf das geringe SNR zurückzuführen.

Diese Untersuchung verdeutlicht den zentralen Einfluss der Laserintensitäten auf diese Temperaturmesstechnik. Trotz der moderaten Variationen ist der SRS-Einfluss offensichtlich, und nur anhand eines Kalibrierobjekts, wie der adiabaten, stöchiometrischen Flachflamme, abzuschätzen. Basierend auf dieser Untersuchung wurden die Laserenergien zu 7 und 10 mJ für Stokes- bzw. Pumplaser festgelegt. Kommen höhere Energien zum Einsatz, so kann eine leichte Abweichung vom optimalen Phasematching ebenfalls zu einer SRS-Reduktion führen [134]; dieser Weg wird jedoch nicht empfohlen.

## Zusammenfassung des Kapitels

Ausgehend von den Maxwellschen- und den Materialgleichungen wird ein Ausdruck für die Intensität des CARS-Signals hergeleitet, welcher die quadratische Abhängigkeit von der Suszeptibilität dritter Ordnung, den Laserintensitäten und der Phasenfehlانpassung beschreibt. Der Schwerpunkt der Beschreibung des experimentellen Aufbaus liegt auf dem breitbandigen Farbstofflaser, welcher im Rahmen dieser Arbeit speziell für die CARS-Thermometrie aufgebaut wurde. Die modellbasierte und daher kalibrierungsfreie Auswerte-Routine ist graphisch dargestellt und kann anhand eines ausgewerteten Einzelschuss- bzw. Mittelwert-Spektrums nachvollzogen werden. Die Charakterisierung des Messsystems erfolgt für geringe Temperaturen mittels eines Rohrofens, wohingegen für den Bereich typischer Flammentemperaturen ein vorgemischter Flachflammenbrenner zum Einsatz kommt. Einen Schwerpunkt dieser Abschnitte bildet dabei die Diskussion der Mittelwerte und der Standardabweichungen der Einzelschuss-Temperaturen.

Nachdem nun in den letzten beiden Kapiteln die Methoden zur Oberflächen- und Gasphasenthermometrie beschrieben wurden, beschäftigt sich das Nachfolgende mit der Bestimmung der Kohlenmonoxid-Konzentrationen in der Gasphase.



## Kapitel 5.

# Laserinduzierte Fluoreszenz am CO-Molekül

Kohlenstoffmonoxid (CO) ist ein farb- und geruchloses Gas, das in Konzentrationen im sub-ppm Bereich natürlich in der Atmosphäre zu finden ist. Die weltweit größte Quelle von CO ist natürlichen Ursprungs und basiert auf photochemischen Reaktionen in der Troposphäre, aber auch in der Astronomie spielt CO eine zentrale Rolle, da es neben Wasserstoff das am meisten vorkommende Molekül im Universum ist. Die spektroskopischen Übergänge decken das Spektrum elektromagnetischer Strahlung vom Vakuum-UV-Bereich bis in den mm-Bereich ab [39], wodurch sich die hohe photochemische Aktivität von CO erklären lässt<sup>1</sup>. Der antropogen verursachte Anteil basiert hauptsächlich auf unvollständiger Verbrennung<sup>2</sup>.

Um die Konzentrationsverteilung von CO in Flammen mit hoher räumlicher und hoher zeitlicher Auflösung erfassen zu können, kommen spektroskopische Methoden wie die laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) zum Einsatz, die sich durch eine hohe Selektivität und geringe Nachweisgrenzen auszeichnen. Die hohe Selektivität basiert auf den zur Anregung der Fluoreszenz (Abschnitt 2.3.3) genutzten Lasern und die geringen Nachweisgrenzen im sub-ppm-Bereich können nur aufgrund der resonanten Licht-Materie-Wechselwirkung mit hohen Übergangswahrscheinlichkeiten erreicht werden [151].

Der nachfolgende Abschnitt umfasst den theoretischen Hintergrund zur Entstehung von CO in technischen Verbrennungsprozessen, wie auch die Grundlagen zur Beschreibung der eingesetzten Diagnostik. Erst danach wird der messtechnische Aufbau, die Auswertung und die Charakterisierung des Messsystems präsentiert.

---

<sup>1</sup>Die photochemische Aktivität von CO führt zu einem erheblichen Beitrag zur Ozonbildung [38].

<sup>2</sup>Da sich CO an Stelle des Sauerstoffs mit dem roten Blutfarbstoff Hämoglobin verbindet [78], ist es für Menschen und Tiere selbst in geringsten Konzentrationen hochgradig toxisch: mittlere letale Dosis 1500 ppm · 60 min.

## 5.1. Theoretischer Hintergrund

### 5.1.1. Bildung von CO in technischen Verbrennungsprozessen

Bei zahlreichen technischen Verbrennungsprozessen<sup>3</sup> stellt CO neben den unverbrannten Kohlenwasserstoffen (UHC<sup>4</sup>), den Stickoxiden ( $NO_x$ ), Schwefeloxiden ( $SO_x$ ) und den Stäuben einen der wichtigsten Schadstoffe dar. Insbesondere bei Verbrennung mit Brennstoffüberschuss kommt es aufgrund von Sauerstoffmangel zur Bildung von CO, weshalb fette Flammen in technischen Anwendungen vermieden werden. Aber auch bei stöchiometrischer Verbrennung bzw. Luftüberschuss kann es in Bereichen typischer Verbrennungstemperaturen aufgrund von Dissoziation von  $CO_2$  zur Bildung von CO kommen [151].

Neben dem Brennstoffverhältnis spielen auch Prozessbedingungen eine entscheidende Rolle, denn die Oxidationsreaktion von CO ist neben dem Rußausbrand für eine vollständige Umsetzung der Reaktionsedukte und der Zwischenprodukte geschwindigkeitsbestimmend. Bei stark instationären Prozessen kann die Verweilzeit unter der Zeit liegen, die zur Gleichgewichtsbildung nötig ist. Gebildetes CO wird in solchen Fällen über die Systemgrenze des Brennraums geführt und kann nur in nachgeschalteten Prozessen abgebaut werden [151]. Sofern es in kältere Bereiche gelangt, in denen es nicht mehr reagieren kann, ist es Ausdruck unvollständiger Verbrennung, wodurch es ein Maß für die Güte der Verbrennung darstellt. Das Bestreben nach hohen Wirkungsgraden geht somit mit möglichst geringen CO-Emissionen einher.

Von zentraler Bedeutung für den CO-Umsatz in technischen Verbrennungssystemen ist folgende Gleichung:



die stark von dem Hydroxyl-Radikal OH abhängig ist. Der Hauptbildungsmechanismus von OH läuft dabei über die Reaktion des Wasserstoffradikals H mit dem in der Luft erhaltenen Wasseranteil ab. Da andere CO-Oxidationsreaktionen zu langsam ablaufen, lässt sich CO in trockener Luft praktisch nicht verbrennen [119].

### 5.1.2. Aufbau und spektroskopische Eigenschaften des CO-Moleküls

Basierend auf dem Aufbau des CO-Moleküls lassen sich Aussagen über dessen spektroskopischen Eigenschaften und diagnostisch nutzbare Übergänge ableiten.

#### 5.1.2.1. Aufbau des CO-Moleküls

Das CO-Molekül besteht aus einem Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom, welche mittels einer Dreifachbindung verbunden sind [112]. Trotz der höheren Elektronegativität des Sauerstoffatoms resultiert der Molekülaufbau in einem Bindungsdipolmoment mit dem

---

<sup>3</sup>Otto-Motor, Diesel-Motor, Gasturbinen und Haushaltsheizungen

<sup>4</sup>UHC: unburned hydrocarbon

negativen Ende beim Kohlenstoffatom [75], d.h. dass dort die Elektronendichte höher ist. Die geringere Elektronegativität des Kohlenstoffs sorgt ferner dafür, dass das CO-Molekül eine erhöhte Polarisierbarkeit aufweist [129]. In spektroskopischer Hinsicht ähnelt das CO- dem N<sub>2</sub>-Molekül. Beide haben ein identisches Molekulargewicht, eine identische Anzahl an Elektronen und eine ähnliche Bindungslänge; lediglich die Massen der Kerne sind beim CO gegenüber dem N<sub>2</sub> leicht asymmetrisch verteilt. Diese Ähnlichkeit führt zu einem nahezu identischen Aufbau der Elektronenhülle und damit zu einer ähnlichen Anordnung der Energieniveaus [73]. Weiterhin liegen die Raman-Verschiebungen von CO und N<sub>2</sub> mit 2143 cm<sup>-1</sup> bzw. 2330 cm<sup>-1</sup> eng beieinander<sup>5</sup> [73].

Wahl und Abstimmung der Messtechnik zur Bestimmung der CO-Konzentration ist in großem Maße vom Molekülaufbau beeinflusst, welcher in den Potentialkurven Ausdruck findet.

#### 5.1.2.2. Potentialkurven und spektroskopisch nutzbare Übergänge

Die Singulett-Potentialkurven des CO-Moleküls sind in Abb. 5.1 im Konfigurationskoordinaten-Modell dargestellt und in aufsteigender energetischer Reihenfolge alphabetisch mit Großbuchstaben benannt; diesen Bezeichnungen angehängt sind die Termsymbole<sup>6</sup>. Der elektronische Grundzustand  $X^1\Sigma^+$  von CO ist ein Singulett-Zustand.

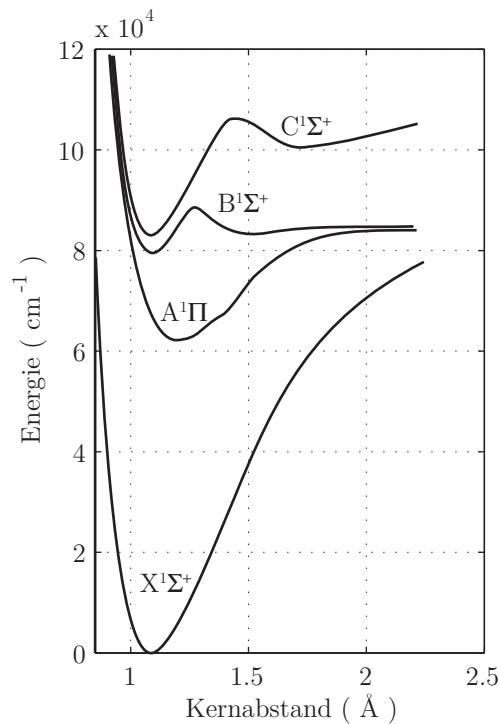
Man sieht, dass sich die Kernabstände der elektronisch angeregten Zustände kaum von dem des Grundzustands ( $X^1\Sigma^+$ ) unterscheiden. Dies gilt insbesondere für das zweite elektronisch angeregte Energieniveau  $B^1\Sigma^+$ . Wie in Abschnitt 2.3.1 erläutert, hat die relative Lage der Potentialkurven zueinander einen unmittelbaren Einfluss auf die Absorptions- und Emissionsspektren des Moleküls. Durch die geringe Kernabstandsdifferenz der Minima von  $X^1\Sigma^+$  und  $B^1\Sigma^+$  ist die effektivste Anregungswellenlänge dieses Übergangs auf  $\Delta\nu = 0$  festgelegt.

Der deutlich flachere Verlauf der elektronisch angeregten Potentiale ist auf eine mit der elektronischen Anregung verbundenen Änderung in den Molekülorbitalen zurückzuführen, denn bei dem Übergang von dem Grundzustand  $X^1\Sigma^+$  auf das erste elektronisch angeregte Niveau  $A^1\Pi$  geht ein Elektron von einem bindenden zu einem anti-bindenden Molekülorbital über. Die mit der elektronischen Anregung verbundene Abschwächung der chemischen Bindung äußert sich in der Verringerung des harmonischen Anteils der Vibrationskonstante<sup>7</sup> [75] und führt zum Abflachen des Potentialverlaufs. Die Ionisationsenergie des CO-Moleküls liegt bei 113.029 cm<sup>-1</sup>.

<sup>5</sup>Die geringe Differenz der Raman-Verschiebung ist bei Messungen mittels spontaner Raman-Streuung wegen der temperaturabhängigen, spektralen Überlagerung der Banden zu berücksichtigen.

<sup>6</sup>Die Termsymbole fassen den Gesamtelektronenzustand der Moleküle zusammen. Die Symbole  $\Pi$  und  $\Sigma$  geben die Komponente des Gesamtdrehimpulses bezüglich der Molekülachse an. Der links hochgestellte Index gibt die Spinmultiplizität ( $2S + 1$ ) des Gesamtspins an. Der rechts hochgestellte Index  $+$  gibt die Parität und somit die Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktion wieder [118].

<sup>7</sup>Die Vibrationskonstante nimmt beim Übergang vom Grundzustand auf  $A^1\Pi$  von 2169,8 cm<sup>-1</sup> auf 1518,2 cm<sup>-1</sup> ab.



**Abbildung 5.1.:** Singulett-Potentialverlauf für die niedrigsten Singulett-Zustände von CO über dem Kernabstand [100].

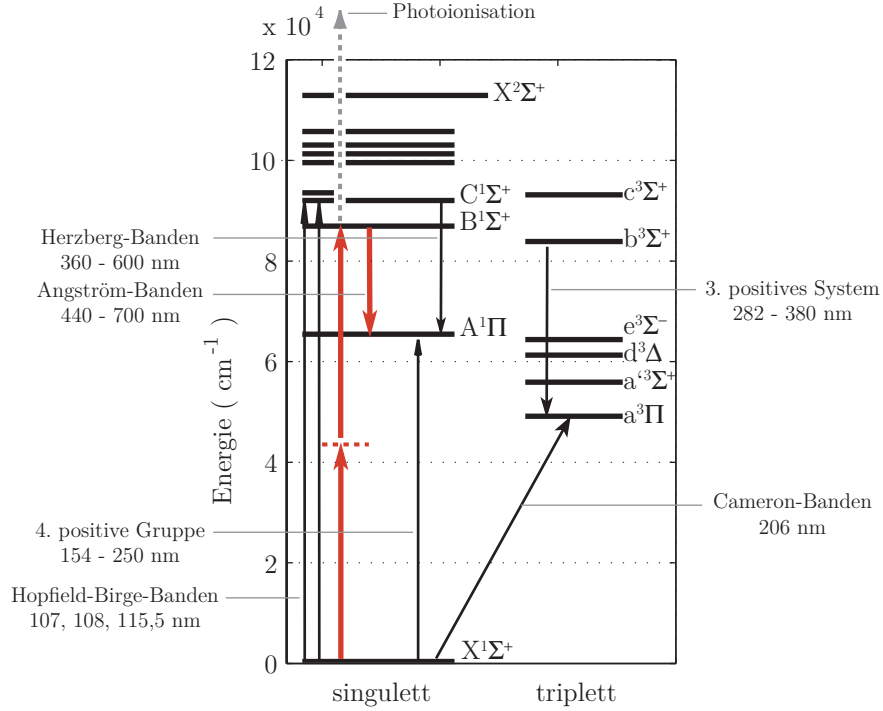
Finden neben den Singulett- auch die Triplett-Energieniveaus Berücksichtigung, so können daraus die spektroskopisch wichtigsten Übergänge abgeleitet werden; eine Übersicht bietet Abb. 5.2. Die sich daraus ergebende Vielfalt möglicher Anregungs- und Emissionsschemata für die LIF wird durch eine Reihe diagnostischer Randbedingungen eingeschränkt.

1. Es ist gefordert, die CO-Konzentration von 300 K bis zur maximalen Verbrennungstemperatur messen zu können. Das Molekül muss daher aus dem Grundzustand  $X^1\Sigma^+$ ,  $v'' = 0$  heraus angeregt werden, da nur in diesem Falle ein ausreichendes Signal erzeugt werden kann.
2. Bei spin-verbotenen Übergängen ( $a^3\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ ) sind die Übergangswahrscheinlichkeiten gering, weshalb auch nur geringe Signalintensitäten zu erwarten sind<sup>8</sup>. Für spektroskopische Untersuchungen in Flammen sind diese Übergänge daher nicht geeignet.
3. Anregungs- und Fluoreszenzwellenlänge müssen außerhalb des Vakuum-UV-Bereichs ( $< 200$  nm) liegen, damit die Photonen nicht von atmosphärischem Sauerstoff absorbiert werden.

---

<sup>8</sup>Trotz der geringen Wahrscheinlichkeiten spin-verbotener Übergänge, ist es möglich die Übergänge der Cameron Banden zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, da mit steigender Kernladungszahl die Wahrscheinlichkeit eines spin-verbotenen Übergangs zunimmt [75].





**Abbildung 5.2.:** Energieniveau-Diagramm des CO-Moleküls. Benennung der wichtigsten Banden [73]. Links sind Singulett-, rechts Tripletts-Übergänge dargestellt. Die roten Pfeile kennzeichnen die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Übergänge.

4. Die Anregungswellenlänge ist so zu wählen, dass der Einfluss starker Absorptionslinien einzelner Spezies vermindert bzw. umgangen werden können.
5. Die spektrale Überlagerung der CO-Fluoreszenzbande mit einer anderen emittierenden Spezies sind zu vermeiden. Insbesondere C<sub>2</sub> stellt eine solche Spezies dar, deren Emissionsspektren zu berücksichtigen sind (siehe Abschnitt 5.1.3).
6. Die Auswahlregeln müssen eingehalten werden.

Die mit diesen Randbedingungen verbundenen diagnostischen Einschränkungen können durch den Übergang zu einem Zwei-Photonen-Prozess teilweise umgangen werden. Eine vollständige Diskussion der Anregungsschemata findet sich in [100] bzw. in [97]. An dieser Stelle sei vorweggenommen, dass die in der vorliegenden Arbeit genutzte Anregung auf einer Zwei-Photonen-Absorption von

$$B^1\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow \leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0)$$

über die Hopfield-Birge-Bande<sup>9</sup> bei 115,5 nm und die Fluoreszenz von

$$B^1\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow A^1\Pi(v'' = 1)$$

<sup>9</sup>Hopfield-Birge-Banden: 107, 108, 115,5 nm

über die Angström-Bande<sup>10</sup> erfolgte. Diese Übergänge sind in Abb. 5.2 mit roten Pfeilen dargestellt.

Wie zuvor angedeutet, spielt das C<sub>2</sub>-Molekül in der Flammen-Spektroskopie eine ganz besondere Rolle. Der nachfolgende Abschnitt geht daher näher auf diese chemolumineszente Spezies ein.

### 5.1.3. Das C<sub>2</sub>-Molekül

Bei dem charakteristischen blau-grünen Leuchten von Kohlenwasserstoffflammen handelt es sich u. a. um die Chemolumineszenz des C<sub>2</sub>-Moleküls über die Swan-Banden [143], die eine der ältesten zugeordneten elektronischen Energieniveaus darstellen [60]. Ähnlich wie das CO-, so zeichnet sich auch das C<sub>2</sub>-Molekül durch seine hohe photochemische Aktivität vom UV- bis in den IR-Bereich, den einfachen Molekülaufbau<sup>11</sup> und die Bedeutung für die Astronomie aus. Ausgehend von der Entstehung und der Lage der Energieniveaus werden die nachfolgenden Abschnitte auf die zahlreichen Wechselwirkungsmechanismen zwischen C<sub>2</sub> und den eingesetzten laserspektroskopischen Methoden eingehen.

#### 5.1.3.1. Entstehung in Flammen

Bei dem C<sub>2</sub>-Molekül handelt es sich genau genommen um ein Radikal, das, wie auch die anderen Radikale<sup>12</sup>, vornehmlich in der Flammenfront bzw. in der Wärmefreisetzungszone bei Vormisch- bzw. Diffusionsflammen vorkommt. Obwohl die Emission dieser Spezies mit dem Auge gesehen werden kann, spielt es in den Radikalkettenreaktionen<sup>13</sup> von Verbrennungsprozessen nur eine untergeordnete Rolle. Die ist auch der Grund, weshalb Bildung und Verbrauch in dem GRI-Mechanismus<sup>14</sup> nicht berücksichtigt wird.

Aktuelle Forschungsergebnisse deuten darauf hin, dass C<sub>2</sub> bei der Bildung von Polyacetylen-Radikalen und kleinen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH<sup>15</sup>) beteiligt ist. Unklar dagegen ist die Rolle des C<sub>2</sub> als Rußvorläufer. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass sich aufgrund unterschiedlicher Bildungsmechanismen<sup>16</sup> und Reaktivitäten eine Unterscheidung in C<sub>2</sub> und C<sub>2</sub><sup>\*</sup> anbietet [85] und obwohl beide Spezies durch Absorption oder Emission eines Photons ineinander überführt werden können, ist ihr Einfluss auf die Spektroskopie sehr unterschiedlich. Eine Übersicht der Entstehungsmöglichkeiten von C<sub>2</sub><sup>\*</sup> bietet Abb. 5.3.

---

<sup>10</sup>Angström-Bande: 451 nm ( $v'' = 0$ ) bis zu 725 nm ( $v' = 6$ )

<sup>11</sup>Das C<sub>2</sub>-Molekül ist ein lineares, diatomares Molekül und zählt zu den einfachsten Molekülen.

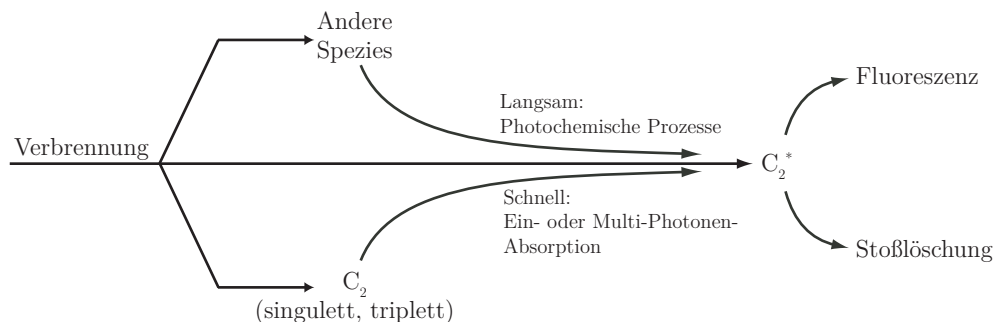
<sup>12</sup>Weitere für die Verbrennung relevante Radikale sind: OH, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ... [157].

<sup>13</sup>Die Radikalkettenreaktionen umfassen: Ketteneinleitung, Kettenfortpflanzung, Kettenverzweigung und Kettenabbruch.

<sup>14</sup>GRI: GAS RESEARCH INSTITUTE

<sup>15</sup>PAH: polycyclic aromatic hydrocarbon

<sup>16</sup>Die Bildung des C<sub>2</sub> wird auf den Richter-Mechanismus [125] zurückgeführt. Eng mit Entstehung und Verbrauch von C<sub>2</sub><sup>\*</sup> verbunden ist CH<sup>\*</sup>, das in vergleichbar geringen Konzentrationen in der Flamme vorkommt, und dessen im blauen Spektralbereich liegende Emission ebenfalls mit dem Auge wahrgenommen werden kann. Weiterhin sind die Verläufe korreliert [85].



**Abbildung 5.3.:** Möglichkeiten zur Erzeugung von chemolumineszentem  $C_2^*$ .

Bei der Entstehung von  $C_2^*$  kann prinzipiell in direkte Erzeugung, sowie langsame und schnelle Mechanismen unterschieden werden. Die Dissoziation anderer Moleküle in Verbindung mit Rekombinationsprozessen wird als langsamer Mechanismus bezeichnet. Die schnellen Mechanismen basieren auf der Photonen-Absorption durch das  $C_2$ -Molekül, so liegt beispielsweise ein resonanter Ein-Photonen-Übergang bei 231 nm [100].<sup>17</sup>

### 5.1.3.2. Potentialkurven und Energieniveaus

Die Potentialkurven und der elektronische Aufbau des  $C_2$ -Moleküls ist in Abb. 5.4 dargestellt. Mittels eines Vergleichs der relativen Lage der elektronischen Energieniveaus des  $C_2$ - mit denen des CO-Moleküls lassen sich dessen spektroskopischen Eigenschaften erklären. Die Energieniveaus liegen deutlich enger beieinander, weshalb sich für das  $C_2$ -Molekül zahlreiche Absorptions- und Emissionsmöglichkeiten eröffnen: über die Singulett-Zustände (Mulliken-, Deslandres d’Azambuja- und Freymark-Banden) von 231 – 385 nm und über die Triplett-Zustände von 400 bis 700 nm (Swan-Bande) im gesamten sichtbaren Bereich.

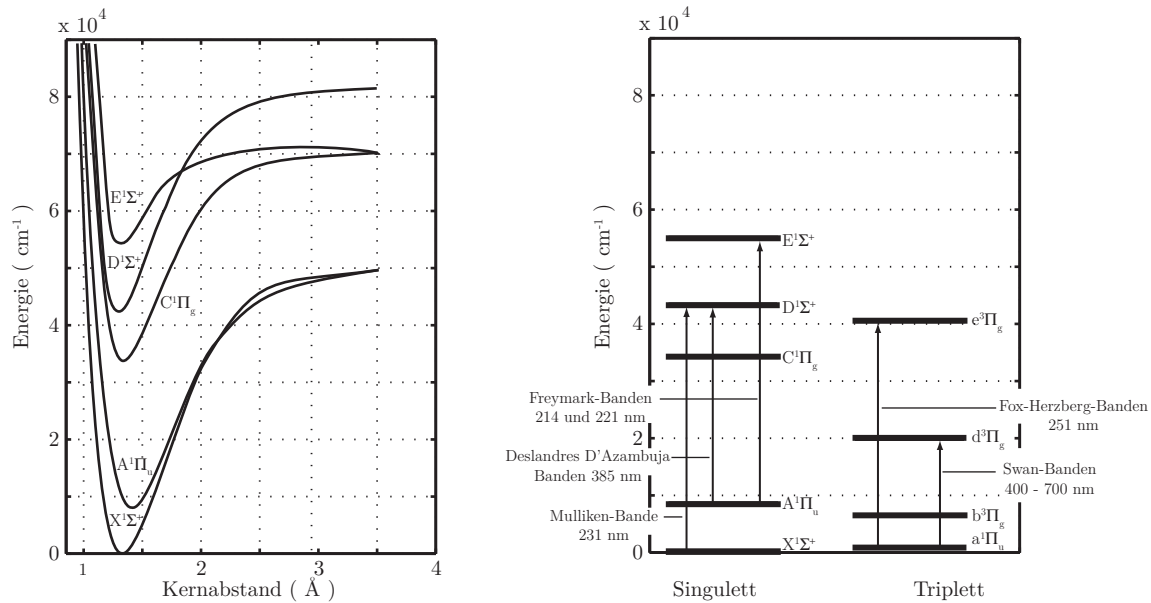
Die geringe Energiedifferenz von Singulett- $C_2$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) und Triplett- $C_2$  ( $a^3\Pi_u$ ) von lediglich  $700\text{ cm}^{-1}$  ermöglicht dem  $C_2$ -Molekül beide Zustände bei typischen Flammentemperaturen thermisch zu besetzen<sup>18</sup>. Weiterhin können von den geringen Verschiebungen der Potentialkurven-Minima Aussagen über Absorptions- und Emissionsspektren gemacht werden (Abschnitt 2.3.1). Die niedrigste Dissoziationsenergie liegt bei  $50.087\text{ cm}^{-1}$  und das Ionisationslimit bei  $97.995\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.1.3.3. Einfluss auf spektroskopische Methoden

In der theoretischen Beschreibung von Flammen spielt das  $C_2$ -Molekül nur eine untergeordnete Rolle, im Umgang mit spektroskopischen Methoden ist sein Einfluss jedoch nicht zu vernachlässigen. So sind zahlreiche Wechselwirkungen bekannt, mittels welcher diese Spezies einen teilweise erheblichen Einfluss auf die Messungen nehmen kann. Die Wichtigsten seien mit Verweis auf die entsprechenden Quellen angeführt:

<sup>17</sup>Weiterhin konnten Multi-Photonen-Übergänge mit bis zu fünf beteiligten Photonen nachgewiesen werden [100].

<sup>18</sup>Es scheint als seien diese Zustände unterschiedlich reaktiv, weshalb vorgeschlagen wurde, diese als zwei unterschiedliche Spezies zu behandeln [85].


 Abbildung 5.4.: Potentialkurven [73] und elektronischer Aufbau [100] des C<sub>2</sub>-Moleküls

**Bei der Anregung zur CO-LIF, I** Die zur Anregung des CO-Moleküls benutzte Wellenlänge von 231 nm kann von C<sub>2</sub> über die Mulliken-Bande absorbiert werden. Im Falle hoher C<sub>2</sub>-Konzentrationen ist der Abschwächung der UV-Laserintensität Rechnung zu tragen.

**Bei der Anregung zur CO-LIF, II** Untersuchungen in abgeschlossenen Küvetten haben gezeigt, dass reines CO bei ausreichender Laserintensität und Photonenenergie in C<sub>2</sub> überführt werden kann [64]. Die photochemische Bildung von C<sub>2</sub> bei LIF-Experimenten in Flammen wurde von [2, 54] nachgewiesen. Diese Rückwirkung führt zu einer Reduktion der Messgröße.

**Bei der Anregung zur CO-LIF, III** Untersuchungen zur Zwei-Photonen-Photodissoziation von Acetylen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) im UV-Bereich haben gezeigt, dass einer der drei spin-erlaubten, exothermen Reaktionsmechanismen zur Bildung von zwei CO-Molekülen führt [45], wodurch es zu einer Erhöhung des Messwertes kommt.



**Bei der Anregung zur CO-LIF, IV** Untersuchungen an vorgemischten Methan-Luft-Flammen haben gezeigt, dass durch die Photodissoziation von Acetylen C<sub>2</sub> gebildet werden kann [130]. Inwiefern diese Rückwirkung die Messgröße verändert kann nur schwer abgeschätzt werden.

**Bei der Anregung zur CO-LIF, V** Durch die laserinduzierte Inkandescenz (LII)<sup>19</sup> kann es in fetten Flammen zur C<sub>2</sub>-Bildung kommen [48]. Die Rückwirkung dieses Einflusses kann ebenfalls nur schwer abgeschätzt werden.

<sup>19</sup>LII: laser induced incandescence

**Bei der Detektion des CO-LIF-Signals** Die Fluoreszenz von CO über die Angström-Bande und die C<sub>2</sub>-Chemolumineszenz über die Swan-Bande liegen im gleichen Bereich, wodurch es zu spektralen Überlagerungen kommen kann. Dies ist bei der Auslegung des Detektors insbesondere bei der Wahl geeigneter Interferenzfilter zu berücksichtigen.

**Bei der N<sub>2</sub>-CARS** Die Chemolumineszenz von C<sub>2</sub><sup>\*</sup> und das CARS-Signal<sup>20</sup> liegen auf der gleichen spektralen Position. Bei laminaren Flammen kann diese Überlagerung durch die Hintergrundkorrektur berücksichtigt werden.

**Bei der Raman-Spektroskopie** Durch die thermische Besetzung der Triplett-Zustände kann C<sub>2</sub> bei 532 nm über die Swan-Bande zur Fluoreszenz angeregt werden. Diese temperaturabhängige Überlagerung ist bei der Auswertung zu beachten.

#### 5.1.4. Zwei-Photonen-Absorption

Bei der Zwei-Photonen-Absorption (TPA<sup>21</sup>) handelt es sich um einen nichtlinearen Prozess, der schon 31 Jahre vor dessen experimentellem Nachweis [79] durch theoretische Überlegungen von Maria Göppert-Mayer 1930 [66] vorhergesagt wurde. Ihre Arbeiten auf dem Gebiet der Störungstheorie bilden das Fundament zur Beschreibung zahlreicher photonischer Prozesse wie der Zwei-Photonen-Absorption und -Emission sowie von Rayleigh- und Raman-Streuprozessen [162].

### Grundlagen

Die TPA stellt einen nichtlinearen Prozess zweiter Ordnung dar, der nur ablaufen kann, wenn sich zwei Photonen gleichzeitig innerhalb des Wirkungsquerschnittes des Moleküls befinden [107]. Es ist dabei unerheblich, ob die beiden Photonen die gleiche Energie haben oder nicht. Die maximale Übergangswahrscheinlichkeit wird nur für den Fall der gleichgerichteten Polarisierung der beiden Photonen erreicht. Zur simultanen Absorption dieser Photonen kommt es aber nur, wenn die Summe der Photonenenergien einer Energiedifferenz zweier (elektronischer) Energieniveaus entspricht ( $h\nu_1 + h\nu_2 = \Delta E$ ) [162, 5]; es herrscht somit Resonanz zwischen der Photonenenergie und den Energieniveaus [107].

Entsprechend der in Abschnitt 2.2.3.2 skizzierten störungstheoretischen Herleitung der Suszeptibilität erster Ordnung ( $\chi^{(1)}$ ) kann auch für den bei der TPA ablaufenden Prozess die Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$  hergeleitet werden. Die ausführliche Herleitung findet sich in [21]. Bei nichtlinearen Prozessen ist es jedoch nicht mehr möglich einen Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{12}$  aus der Suszeptibilität zweiter Ordnung abzuleiten. Einen approximativen Ausdruck für den frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten kann mittels der zeitabhängigen Störungstheorie dritter Ordnung erhalten werden [105]. Das Ergebnis solcher Untersuchungen zeigt, dass der Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizient linear vom Imaginärteil der Suszeptibilität dritter Ordnung  $\text{Im}[\chi^{(3)}]$

<sup>20</sup>Das CARS-Signal bezieht sich auf das rotations-vibrations-N<sub>2</sub>-CARS-Signal.

<sup>21</sup>TPA: two-photon absorption

abhängt<sup>22</sup> [131]. Messungen von [146] ergaben für den CO-Absorptionsquerschnitt des Zwei-Photonen-Übergangs des Q-Zweigs  $1 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^4/\text{W}^{23}$ .

Die in Abb. 5.2 rot gezeichneten Pfeile stellen die TPA und die von ihr induzierte Fluoreszenz im Zusammenhang mit den Energieniveaus des CO-Moleküls dar. Die unterbrochen dargestellte Linie repräsentiert dabei ein virtuelles Energieniveau. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang ist stark von der relativen Lage des virtuellen zu einem realen Energieniveau abhängig: Liegen diese nah beieinander, so kann die sonst sehr kleine Übergangswahrscheinlichkeit der TPA um mehrere Größenordnungen angehoben werden. In den Resonanzbereichen mit realen Zwischen-Energieniveaus, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit einer TPA um bis zu sieben Größenordnungen. Die Streuquerschnitte dieser Zwei-Photonen-Übergänge sind dann so groß, dass sie denen von Ein-Photonen-Übergängen entsprechen und daher Sättigungseffekte zu berücksichtigen sind [98].

Bei der TPA handelt es sich um eine komplexe Wechselwirkung zwischen Licht und Materie, die genauso wie die Ein-Photonen-Absorption mit dem in Abschnitt 2.1.3 eingeführten Bild des resonanten Energietransfers beschrieben werden kann.

## Vorteile

Neben der prinzipiellen Möglichkeit UV-Speziesübergänge in technischen Strömungen mittels dieses Multi-Photonen-Prozesses überhaupt nutzen zu können, besteht ein weiterer Vorteil in der guten spektralen Trennung von Anregungswellenlänge und Fluoreszenz, weshalb die Gefahr einer spektralen Überlagerung deutlich reduziert ist. Aufgrund der Zwei-Photonen-Absorption gelten für diese Prozesse andere Auswahlregeln als bei Ein-Photonen-Übergängen, wodurch Energieniveaus erreicht werden können, die für die konventionelle Spektroskopie verboten sind<sup>24</sup>.

Die zur TPA notwendigen hohen Laserintensitäten haben den Nachteil, dass sie photochemische Effekte hervorrufen können und somit nur eingeschränkt als rückwirkungsfrei zu bezeichnen sind.

## Photochemische Effekte, Herausforderungen

Neben den in Abschnitt 2.3 beschriebenen elementaren Prozessen der Licht-Materie-Wechselwirkung, die als photophysikalische Prozesse zusammengefasst werden, gibt es auch photochemische Prozesse, bei denen absorbierte Photonen Reaktionen initiieren können. Die Wahrscheinlichkeit solcher Prozesse steigt mit höherer Photonenenergie und kleineren Fokussen an und steht somit dem Wunsch nach hohen Signalintensitäten und hoher räumlicher Auflösung gegenüber. Eine Quantifizierung der nachfolgend angeführten Effekte ist nur schwer möglich, daher werden diese Effekte bei Messungen in der Regel durch

---

<sup>22</sup>Der Imaginärteil der Suszeptibilität dritter Ordnung beschreibt nicht nur die TPA, sondern auch Raman-, Brillouin- und Rayleigh-Streuung  $\text{Im}[\chi^{(3)}]$  [108]

<sup>23</sup>Typische Werte resonanter Ein-Photonen-Absorptionsprozesse sind um bis zu zehn Größenordnungen größer.

<sup>24</sup>Im Vergleich zu den Ein-Photonen-Übergängen, die nur zwischen unterschiedlicher Parität erlaubt sind, können Zwei-Photonen-Prozesse auch zwischen Zuständen gleicher Parität ablaufen.

geeignete Kalibrierungen berücksichtigt.

**Photoionisation** Wenn Moleküle auf sehr hohe Energieniveaus angeregt werden, kann es durch Absorption eines weiteren Photons zur Ionisation kommen. Typischerweise wird dabei ein Elektron in das Kontinuum überführt, was zu einem positiv geladenen Molekülion führt. Da bei der TPA in der Regel höher gelegene Energieniveaus angeregt werden, ist die Auftrittswahrscheinlichkeit solcher Prozesse sehr hoch.<sup>25</sup>

**Photodissoziation** Durch die Absorption von UV-Photonen kann es zur photochemischen Dissoziation kommen<sup>26</sup>, wodurch das Molekül in Bruchstücke oder in seine Bindungspartner zerfällt. So wurde beispielsweise gezeigt, dass die bei der LIF an CO eingesetzte Wellenlänge zur Photolyse von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> führen kann [91].

**Prädissoziation** Die Prädissoziation des CO-Moleküls durch Absorption von UV-Photonen kann nur durch eine so genannte verbotene Prädissoziation<sup>27</sup> erklärt werden, die bei der Angström-Bande beobachtet werden kann [73].

Die Photoionisation und Photodissoziation hängen direkt mit der Photonen- und Pulsenergie zusammen und können in der Regel nur durch geringere Pulsenergien, längere Anregungswellenlängen oder magere Gemische reduziert werden [91]. Weitere Herausforderungen im Zusammenhang mit der Verwendung hochenergetischer UV-Strahlung sind auf die temperaturabhängige Verbreiterung der Absorptionsspektren von O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> zurückzuführen. Der Vakuum-UV-Bereich erweitert sich bei typischen Verbrennungstemperaturen auf bis zu 250 nm [48]. Weiterhin variiert die räumliche Konzentration dieser beiden Moleküle stark in der Flamme, wodurch die Abschwächung des Laserstrahls räumlich stark unterschiedlich ausfallen kann<sup>28</sup>.

### 5.1.5. Laser-induzierte Fluoreszenz nach Zwei-Photonen-Absorption

Ein elektronisch angeregtes Atom oder Molekül besitzt in seinem angeregtem Zustand eine beschränkte Lebenszeit und wird daher in den Grundzustand zurückkehren. Die spontane Rückkehr unter Aussendung eines Photons ist eine Möglichkeit und wird als Fluoreszenz bezeichnet. Die Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) kann als ein zweistufiger Prozess verstanden werden: Zunächst wird das Atom oder Molekül durch die Absorption von Laserstrahlung resonant angeregt, bevor es nach einer gewissen Zeit<sup>29</sup> durch die Emission eines Photons vom angeregten Zustand in den Grundzustand relaxiert.

---

<sup>25</sup>Die Photoionisation von CO vom elektronischen Grundzustand mittels eines einzigen Photons ( $113.031\text{ cm}^{-1}$ ) kann nur durch hochenergetische Synchrotronstrahlung erreicht werden [51].

<sup>26</sup>Die Dissoziationsenergie des CO-Moleküls liegt bei  $78.800\text{ cm}^{-1}$  [101].

<sup>27</sup>Als verbotene Prädissoziation ist die singlett-triplett intercombination zu nennen [73].

<sup>28</sup>Der Effekt der Abschwächung ist ggf. durch das Lambert-Beersche-Gesetz zu berücksichtigen.

<sup>29</sup>Die Lebensdauer ist temperaturabhängig und liegt in der Größenordnung von  $1 - 10\text{ ns}$ .

## Physikalische Beschreibung des Gesamtprozesses

Zur Beschreibung der TPA-LIF werden, in Analogie zur normalen LIF, zunächst die Rategleichungen für die Ein-Photonen-LIF aufgestellt und gelöst, bevor die charakteristischen Eigenschaften der TPA mit einfließen. Bei dieser Betrachtung sind die Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Übergänge, die auch als Raten bezeichnet werden, maßgebend. Ein formalkinetischer Ansatz für ein Zwei-Niveau-System für die Besetzung des angeregten Zustands  $N_2$  führt zu

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 b_{12} - N_2(b_{21} + A_{21} + Z_{21}). \quad (5.3)$$

Hierin stehen  $N_i$  für die Besetzung des Zustands  $i$ ,  $A_{21}$  für die Rate der spontanen Emission<sup>30</sup>, und  $Z_{21}$  für die Rate, die alle strahlungslosen Prozesse, die zu einer Reduktion der Fluoreszenzintensität beitragen, umfasst. Diese sind: die Stoßlöschrage  $Q$ , die Prädissoziationsrate  $P$  und die Photoionisationsrate  $W$ . Die von der Laserintensität  $I$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$  abhängigen Ratenkonstanten für stimulierte Absorption und Emission sind mit  $b_{12} = B_{12}I/c$  bzw.  $b_{21} = B_{21}I/c$  gegeben. Eine entsprechende Gleichung kann für die Besetzungsverteilung von  $N_1$  aufgestellt und das Gleichungssystem unter den Bedingungen  $N_1^0 = N_1(t) + N_2(t)$  und  $N_2^0 = 0$  gelöst werden. Der Index 0 steht dabei für den Zeitpunkt  $t = 0$ . Mit der Definition einer Abklingzeit  $\tau = (b_{12} + b_{21} + A_{21} + Z_{21})^{-1}$  [s] kann die zeitabhängige Lösung für

$$N_2(t) = N_1^0 \frac{b_{12}}{b_{12} + b_{21} + A_{21} + Z_{21}} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (5.4)$$

angegeben werden. Für relativ zur Abklingzeit  $\tau$  lange Zeiten kann der Exponentialterm vernachlässigt werden<sup>31</sup>, wodurch sich aus Gl. (5.4) eine stationäre Bevölkerung des Zustandes 2 angeben lässt

$$N_2 = N_1^0 \frac{b_{12}}{b_{12} + b_{21} + A_{21} + Z_{21}}. \quad (5.5)$$

Diese Gleichung kann unter Definition der Sättigungsintensität  $I^{sat} = \frac{A_{21} + Z_{21}}{B_{12} + B_{21}} c$  nach

$$N_2 = N_1^0 \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{1}{1 + I^{sat}/I} \quad (5.6)$$

überführt werden. Die in der vorliegenden Arbeit genutzten Laserenergien sind deutlich geringer als die zur Sättigung benötigten Intensitäten, weshalb man vom linearen Regime spricht und sich Gl. (5.6) zu

$$N_2 = N_1^0 \frac{B_{12}}{A_{21} + Z_{21}} \quad (5.7)$$

vereinfacht.

---

<sup>30</sup> $A_{21}$  wird oftmals als Einsteinkoeffizient der spontanen Emission bezeichnet.

<sup>31</sup>Diese Annahme ist für eine Laserpulslänge von  $10^9 - 10^8$  ns und typischen Abklingzeiten von  $10^{10} - 10^9$  ns gerechtfertigt. Eine vollständige und quantitative Herleitung der Abklingzeit allerdings für das NO-Molekül findet sich in [18].



## Fluoreszenzintensität

Ausgehend von dem Ausdruck für die stationäre Besetzung des Zustandes 2 (Gl. (5.7)) kann der bei einer Messung zu erwartende integrale Wert der Fluoreszenzintensität  $S_{\text{LIF}}$  abgeschätzt werden. Der Zusammenhang

$$S_{\text{LIF}} = h\nu \frac{\Omega}{4\pi} V A_{21} N_2 \quad (5.8)$$

führt zu einem Ausdruck für die Intensität. Mit  $h\nu$  als Energie der Fluoreszenzphotonen,  $\Omega$  als erfasster Raumwinkel und  $V$  als angeregtes Volumen ergibt sich die zentrale Gleichung zu

$$S_{\text{LIF}} = h\nu \frac{\Omega}{4\pi} V I N_1^0 B_{12} \frac{A_{21}}{A_{21} + Z_{21}}. \quad (5.9)$$

Diese beschreibt den Zusammenhang zwischen Fluoreszenzleistung und der Anfangsbesetzung  $N_2^0$  des Grundzustands und erlaubt somit die Ermittlung von Zustandsbesetzungen bzw. Spezieskonzentrationen aus Fluoreszenzmessungen. Der Quotient  $\frac{A_{21}}{A_{21} + Z_{21}}$  wird auch als Fluoreszenzausbeute oder Stern-Volmer-Faktor bezeichnet und gibt den Bruchteil der aus dem angeregten Zustand fluoreszierenden Teilchen im Verhältnis zu allen nicht-stimulierten Relaxationsprozessen an [17]. In atmosphärischen Flammen ist die Quenchrate  $Z_{21}$  deutlich größer als die Rate der stimulierten Emission  $A_{21}$ , sodass diese den domierenden Faktor darstellt.

Diese Herleitung stellt den für die Ein-Photonen-LIF gültigen, linearen Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzleistung und der Laserintensität dar. Dieser gilt jedoch nicht für die in der vorliegenden Arbeit angewandte Zwei-Photonen-Absorption, sodass ausgehend von Gl. (5.9) noch dem Charakter der TPA Rechnung getragen werden muss. Dieser Aspekt und die Tatsache, dass nur ein Teil der Laserintensität zur Anregung zur Verfügung steht, werden in den nachfolgenden Abschnitten diskutiert.

## Überlappungsintegral

Wegen der endlichen Linienbreiten des anregenden Lasers und der Resonanzlinie des absorbierenden Moleküls, die über die Boltzmann-Verteilung mit der Temperatur verknüpft ist, kann nur der Teil zur Anregung beitragen, der aus der Überlagerung zweier solcher Linienprofile resultiert. Es wird daher eine dimensionslose spektrale Überlapp-Funktion  $\Gamma$  formuliert

$$I_{\text{conv}} = I^0 \Gamma = I^0 \int g_{\text{Laser}}(\nu) g_{\text{Abs}}(\nu) d\nu, \quad (5.10)$$

die sich aus  $g_{\text{Laser}}(\nu)$  als die dimensionslose auf die Laser-Halbwertsbreite normierte spektrale Laserverteilungsfunktion und  $g_{\text{Abs}}(\nu)$  [ $1/\text{cm}^{-1}$ ] als die auf eins normierte Absorptionslinienform bestimmen lässt.  $I^0$  ist die normierte Laserintensität [17].

Um die Linienformfunktion korrekt wiedergeben zu können, sind Verbreiterungsmechanismen wie die natürliche-, Doppler- und Stoß-Linienverbreiterung zu berücksichtigen. Die natürliche Linienverbreiterung basiert auf dem Heisenbergschen Unschärfepinzipp, das es

nicht ermöglicht, simultan Energie und Zeit exakt zu bestimmen. Die Größenordnung solcher Linienbreiten liegt in der Größenordnung von  $\sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  [18].

Die auf der thermischen Bewegung der Teilchen basierende Verbreiterung wird als Doppler-Verbreiterung bezeichnet und beruht auf den Molekülgeschwindigkeiten relativ zum Detektionssystem. Da der Dopplereffekt von der individuellen Geschwindigkeit eines jeden Teilchens abhängig ist, wird dieser Beitrag auch als inhomogene Linienverbreiterung (Abschnitt 3.1.2) bezeichnet. Die Verbreiterung liegt in der Größenordnung weniger zehntel Wellenzahlen<sup>32</sup>.

Stöße benachbarter Moleküle führen zu einem Energieaustausch und einer damit einhergehenden Verringerung der Lebenszeit im angeregten Zustand. Entsprechend der Heisenbergschen Unschärferelation führt dies zu einer spektralen Verbreiterung. Das Maß der Stoß-Verbreiterung hängt somit von Parametern wie Druck, Temperatur und Eigenschaften und Konzentrationen der Kollisionspartner ab. Die durch die Stöße hervorgerufenen Verbreiterungen<sup>33</sup> liegen in der Größenordnung der Doppler-Verbreiterung.

Sollen alle Verbreiterungsmechanismen berücksichtigt werden, so sind die Linien mittels Voigt-Profilen, die sich aus der Faltung von Gauß- und Lorentz-Profil herleiten lassen, zu beschreiben [111]

$$g_{\text{Voigt}}(\nu) = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{V(x, a)}{\Delta\nu_{\text{Gauss}}}. \quad (5.11)$$

$V(x, a)$  steht dabei für die Voigt-Funktion

$$V(x, a) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2}}{a^2 + (x - y)^2} dy \quad (5.12)$$

$a$  und  $x(\nu)$  für die Voigt-Parameter

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\nu_{\text{Lorentz}}}{\Delta\nu_{\text{Gauss}}}, \\ x(\nu) &= 2 \ln 2 \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_{\text{Gauss}}} \end{aligned} \quad (5.13)$$

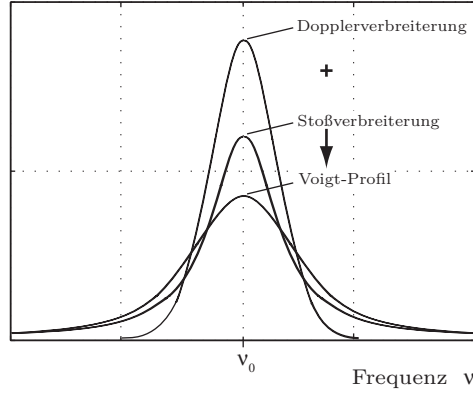
sowie  $\nu_0$  als Mittenfrequenz. Ein Vergleich der Linienformfunktionen ist in Abb. 5.5 gezeigt. Die Beschreibung des spektralen Laserprofils erfolgt in der Regel mittels eines Gauß-Profiles.

Durch die Bestimmung des Überlappungsintegrals wird deutlich, dass aufgrund der endlichen Linienbreite des Lasers und der Absorptionslinie immer nur ein Teil der zur Anregung eingesetzten Energie für die Anregung zur Fluoreszenz zur Verfügung steht.

---

<sup>32</sup>Bei einer Anregungswellenlänge von 225 nm und 300 K kann eine Verbreiterung von  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  und für 2000 K kann eine Verbreiterung von  $0,26 \text{ cm}^{-1}$  für das NO-Molekül angegeben werden [18].

<sup>33</sup>Die Stoß-Verbreiterung für das NO-Molekül liegt bei 300 K zwischen  $0,5 - 0,8 \text{ cm}^{-1}/\text{bar}$  und bei 2000 K bei etwa  $0,2 \text{ cm}^{-1}/\text{bar}$  [18].



**Abbildung 5.5.:** Einfluss von Stoß- und Dopplerverbreiterung auf die Linienformfunktion. Das Voigt-Profil beinhaltet die Beschreibung beider Prozesse.

## Berücksichtigung der Eigenschaften der Zwei-Photonen-Absorption

Die Ratenkonstante der Zwei-Photonen-Anregung  $w_{12}$  [ $\text{s}^{-1}$ ] ist gemäß [19] definiert als

$$w_{12} = \frac{\alpha_{12} I^2}{h\nu} \quad (5.14)$$

und ersetzt die bei Ein-Photonen-Übergängen sonst übliche Rate der stimulierten Absorption  $b_{12}$  [48]. Bei der Ein-Photonen-Absorption kann der Absorptionsquerschnitt  $\alpha$  als von der Laserintensität unabhängig betrachtet werden, wohingegen dieser bei der Zwei-Photonen-Absorption linear von der Laserintensität abhängt [21]. Unter der Annahme vernachlässigbar kleiner Störungen der Grundzustandsbesetzung durch den Laser ( $I \ll I_{\text{Sat}}$ ) kann  $N_1 = N_1^0$  gesetzt werden und man erhält

$$N_1^0 B_{12} = N_1^0 w_{12} \frac{c}{I}. \quad (5.15)$$

Durch das Einfügen von Gl. (5.15) und Gl. (5.10) in Gl. (5.9) erhält man einen Ausdruck für die bei der TPA-LIF zu erwartende Fluoreszenzleistung.

$$S_{\text{LIF}} = c \cdot \underbrace{\frac{\Omega}{4\pi} V}_{\text{Aufbau}} \cdot \underbrace{\alpha_{12} N_1^0}_{\text{Molekuel}} \cdot \underbrace{I_{\text{conv}}^2}_{\text{Laser}} \cdot \underbrace{\frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21} + P + W I_{\text{conv}}}}_{\text{Fluoreszenzausbeute}} \quad (5.16)$$

Der Term für die strahlungslosen Transferprozesse  $Z$  wurde gemäß zuvor eingeführter Definition in: Stoßlöschrage  $Q$ , Prädissoziationsrate  $P$  und Photoionisationsrate  $W I_{\text{conv}}$  ausgeschrieben. Diese Gleichung bildet die Kernaussage der LIF basierend auf der TPA und stellt einen Zusammenhang her zwischen der Fluoreszenzleistung und der Anfangsbesetzung  $N_1^0$  des Grundzustands und erlaubt somit die Ermittlung von Zustandsbesetzungen bzw. Spezieskonzentrationen aus Fluoreszenzmessungen [17]. Diese Gleichung kann grob in vier Terme eingeteilt werden: einem Ausdruck für den Aufbau, Moleküleigenschaften und Zustand der interessierenden Spezies, Lasereinfluss und der Fluoreszenzausbeute.

## Kalibrierung: Photoionisation, Quenching, Prädisssoziation

Die aus der Literatur [48, 91] bekannte Eigenschaft der hohen Photoionisations-Wahrscheinlichkeit bei einer Multi-Photonen-Absorption bei CO muss bei dieser Betrachtung besonders berücksichtigt werden und erklärt sich durch die Besetzung hoher elektronischer Energieniveaus. Die Photoionisationsrate kann als Produkt von Photoionisationsquerschnitt  $W$  und Laserintensität  $I_{conv}$  geschrieben werden [130] und skaliert somit linear mit der Laserintensität. Dieser Einfluss ist in der Regel so groß, dass sich die quadratische Abhängigkeit von der Laserintensität einem linearen Zusammenhang nähert. Die Größenordnung typischer Exponenten liegt zwischen 1,2 und 1,4 [91]; diese sind über eine Kalibrierung der Abhängigkeit von der Laserintensität zu erfassen (Abschnitt 5.4.2). Die Stoßlöschung hängt von der Temperatur und dem Brennstoffverhältnis ab, wohingegen die Prädisssoziation über die Boltzmann-Besetzungsverteilung einzig von der Temperatur abhängt<sup>34</sup>. Auch sie können nicht modelliert, sondern nur kalibriert werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich mittels der LIF die Konzentration einer Spezies bestimmen lässt. Die mit der Verbrennung verbundene starke Temperatur- und somit Dichteabhängigkeit kann nur durch genaue Kenntnis der Temperatur mit einbezogen werden. Die Temperatur stellt somit den wichtigsten Parameter bei quantitativen LIF-Messungen dar und selbst relative Aussagen sind ohne Kenntnis der Temperatur nicht möglich. Die Photoionisation ist der zweitwichtigste Faktor, dem nur durch eine Einzelschuss-basierte Energiereferenz Rechnung getragen werden kann. Weiterhin sind bei der Untersuchung Prozesse wie Quenchen bzw. Photodissoziation und die damit verbundene Absorption, bzw. eine Veränderung der Spezieszusammensetzung, zu berücksichtigen.

## 5.2. Experimenteller Aufbau

Der zur Bestimmung der CO-Konzentration eingesetzte Messaufbau, bestehend aus einem Lasersystem und den entsprechenden Detektoren, wird in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

### 5.2.1. Lasersystem

Zur Erzeugung der für die LIF benötigten Wellenlänge von 230,1 nm kommt ein Lasersystem, bestehend aus Pump-, Farbstofflaser und Frequenzkonverter, zum Einsatz. Bei dem Pump laser handelt es sich um einen im gütegeschalteten Pulsbetrieb (10 Hz) verwendeten Nd:YAG-Laser (QUANTA RAY, GCR-4) dessen Fundamentale von 1064 nm mittels eines KD\*P-Kristalls frequenzverdoppelt wird. Der vertikal polarisierte Laser hat bei 532 nm eine Pulsdauer von 5 – 8 ns, eine spektrale Linienbreite  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ , einen Strahldurchmesser von 9 mm und eine Pulsenergie von 540 mJ. Die Trennung der ersten und zweiten Harmonischen erfolgt über einen dichroitischen Spiegel (HR 532 nm, HT

---

<sup>34</sup>Bei dem  $B - X(0 - 0)$ -Übergang kommt es erst ab einer Rotationsquantenzahl von  $J \geq 37$  zur Prädisssoziation [100].

1064 nm) nach dem Laser.

Dieser Laser pumpt den Farbstofflaser (SIRAH, PRECISION SCAN), dessen Lasermedium (Pyridin in Ethanol<sup>35</sup>) in zwei Kreisläufen durch Oszillator und Verstärker gepumpt wird. Im Gegensatz zum Farbstofflaser des CARS-Systems handelt es sich hierbei um einen schmalbandigen Laser, dessen Oszillator zwei in erster Ordnung betriebene Gitter umfasst, mittels dieser eine Wellenlängenselektion möglich ist. Vorverstärker und Verstärker werden bei diesem Gerät transversal gepumpt [133]. Die emittierte Wellenlänge von 690 nm wird in dem nachgeschalteten Frequenzkonverter (SIRAH, FREQUENCY CONVERSION UNIT) unter Verwendung zweier BBO-Kristalle auf 230,1 nm frequenzverdreifacht. Die Pulsenergien des Lasersystems liegen bei 1,7 mJ und bei einer Standardabweichung von 0,08 mJ liegt die Schwankung bei 4,7 %. Die spektrale Feinanpassung auf die gewünschte Absorptionslinie erfolgte unter Maximierung der Fluoreszenzintensität in einer brennstoffreichen Flachflamme.

### 5.2.2. Detektion

Die durch das Lasersystem hervorgerufene Fluoreszenz der CO-Moleküle wird über eine achromatische 3" Linse ( $f = 160$  mm,) in Kombination mit einem Fotoobjektiv (ZEISS, 100 mm,  $f/2.0$ ) auf einer intensivierten 16 bit CCD-Kamera (PRINCETON INSTRUMENTS, PIMAX II) abgebildet. Die Kamera kann als ein System bestehend aus CCD-Chip und vorgeschaltetem Elektronenvervielfacher<sup>36</sup> verstanden werden (ICCD<sup>37</sup>). Der Chip hat  $1024 \times 1024$  Pixel mit einer Größe von  $13 \mu\text{m} \times 13 \mu\text{m}$ . Der Intensifier sorgt für eine Verstärkung der einfallenden Photonen und ist über Lichtwellenleiter mit dem CCD-Chip gekoppelt. In Abhängigkeit von der maximal zu erwartenden Signalintensität wurde der Verstärkungsfaktor des Intensifiers (MCP<sup>38</sup>) auf 120 festgelegt, um das Kamerasystem im linearen Bereich (siehe Abschnitt 5.4.1) betreiben zu können. Zur Reduktion des Dunkelstroms wurde der CCD-Chip mittels Peltier-Element auf die Minimaltemperatur von 248 K heruntergekühlt.

Zur spektralen Minderung des  $\text{C}_2$ -Chemolumineszenz-Einflusses über die Swan-Bande, wird vor dem Objektiv ein Interferenzfilter (484 nm, FWHM 10 nm) installiert. Neben dem Fluoreszenzspektrum des CO-Moleküls (vier Übergänge) über die Angström-Bande sind in Abb. 5.6 zwei Chemolumineszenzpeaks des  $\text{C}_2$  über die Swan-Bande und der eingesetzte Spektralfilter dargestellt. Wie in Abschnitt 2.3 anhand der Absorption dargelegt, findet die relative Lage der Potentialkurven in den Emissionspektren Ausdruck.

Durch die Beschränkung der Belichtungszeit<sup>39</sup> des Elektronenvervielfachers der Kamera auf 80 ns wird der  $\text{C}_2$ -Einfluss auf das CO-LIF-Signal weiter reduziert und gleichzeitig der Jitter des Lasersystems von 30 ns berücksichtigt. Eine hinter einem Spiegel aufgebaute Photodiode (THORLABS, DET10A) dient zur Referenzierung der Schuss-zu-Schuss-Laserfluktuationen. Der Diodenstrom wird über einen  $50 \Omega$  Eingangswiderstand

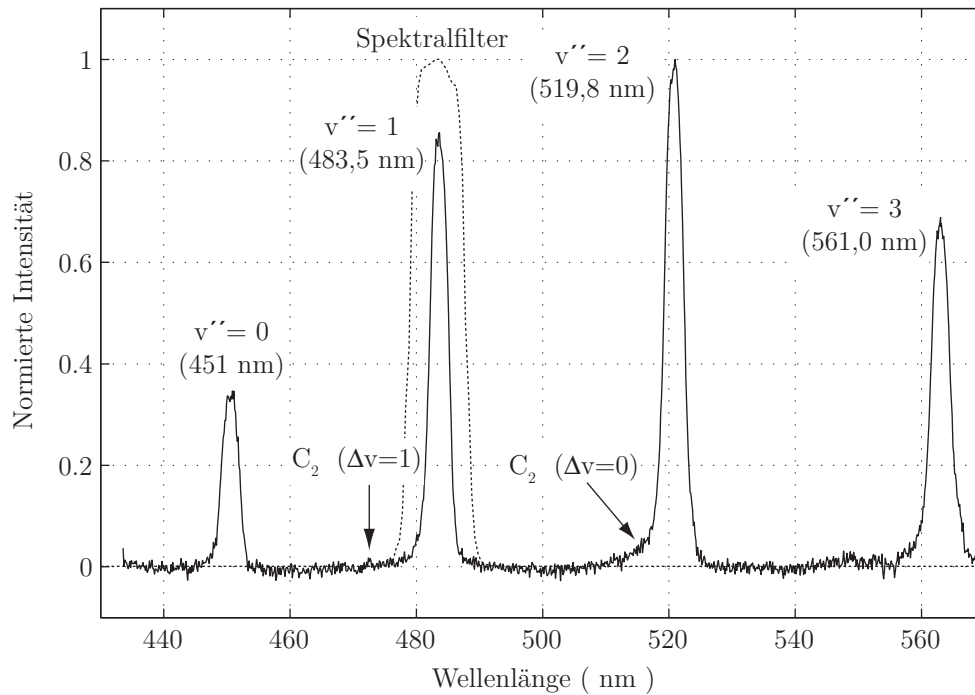
<sup>35</sup>Pyridin-Konzentrationen der drei Kreisläufe: Oszillator  $250 \mu\text{g/l}$ , Vorverstärker  $100 \mu\text{g/l}$  und Verstärker  $313 \mu\text{g/l}$ .

<sup>36</sup>engl.: intensifier

<sup>37</sup>ICCD: intensified CCD

<sup>38</sup>MCP: multichannel-plate

<sup>39</sup>engl.: gate



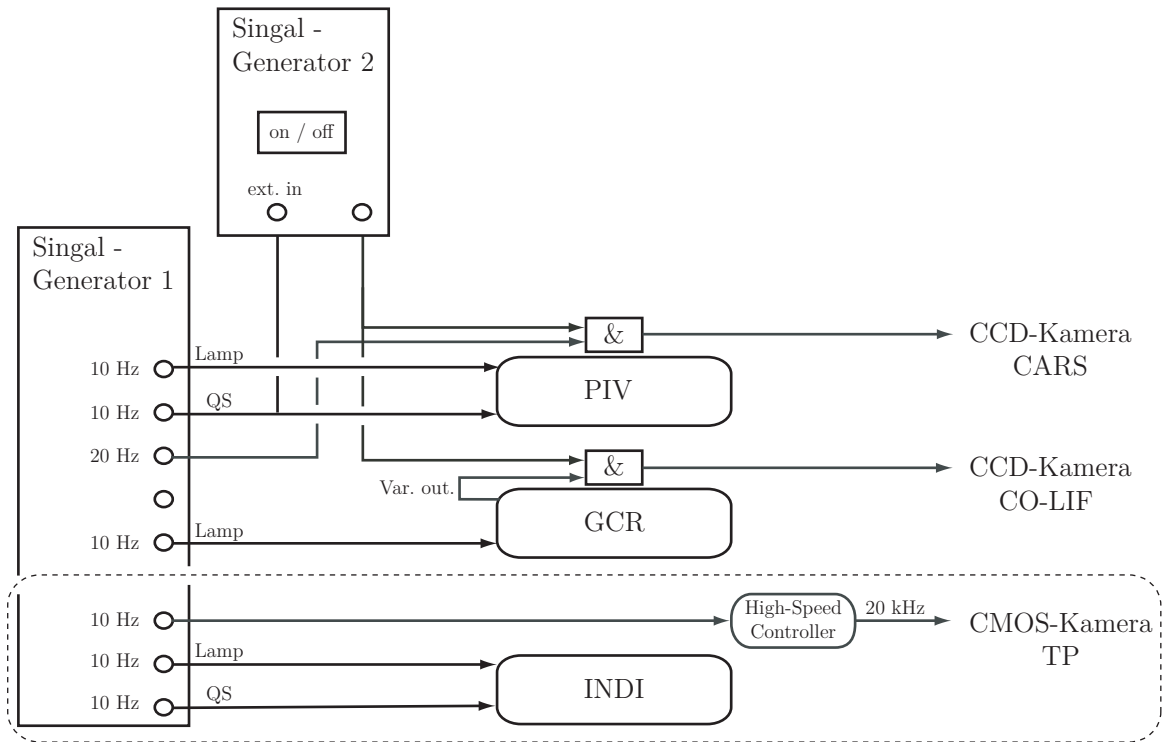
**Abbildung 5.6.:** Fluoreszenzspektrum des CO-Moleküls über die Angström-Bande sowie verwendeter Spektralfilter und Chemolumineszenz des  $C_2$ -Moleküls. Der  $C_2$ -Übergang mit  $\Delta v = 1$  überlappt spektral mit dem CARS-Spektrum und der Übergang mit  $\Delta v = 0$  fällt mit einem Fluoreszenzpeak des CO-Moleküls zusammen.

von einem Oszilloskop (TEKTRONIX, TDS 5034B) angezeigt und gespeichert. Um bei wandnahen Messungen den Einfluss der Wand auf die Apertur des Detektors zu vermeiden, ist die gesamte Detektionseinheit gegenüber der Wand geneigt aufgebaut. Durch das Hardware-binnen konnte das Ausleserauschen reduziert und das Signal-Rausch-Verhältnis angehoben werden.

### 5.2.3. Strahlführung

Der UV-Laserstrahl wird mittels eines, aus zwei Spiegeln (HR 230 nm) bestehenden, Periskops auf die gewünschte Strahlhöhe von 90 mm über der Tischoberfläche abgesenkt. Direkt nach der plankonvexen Linse ( $f = 300$  mm) ist ein kleiner Streifenspiegel in dem Strahlengang des CARS-Systems installiert, wodurch die Messvolumina beider Systeme räumlich überlagert werden können. Gemäß Gl. (5.16) hängt die Fluoreszenzintensität von der Teilchenanzahl im Messvolumen ab. Diese ist jedoch stark von der Temperatur abhängig, weshalb die räumliche Überlagerung bei der simultanen Messung von Temperatur und Konzentration von entscheidender Bedeutung ist. Die vor jeder Messung durchgeführte Justage sei daher kurz skizziert.

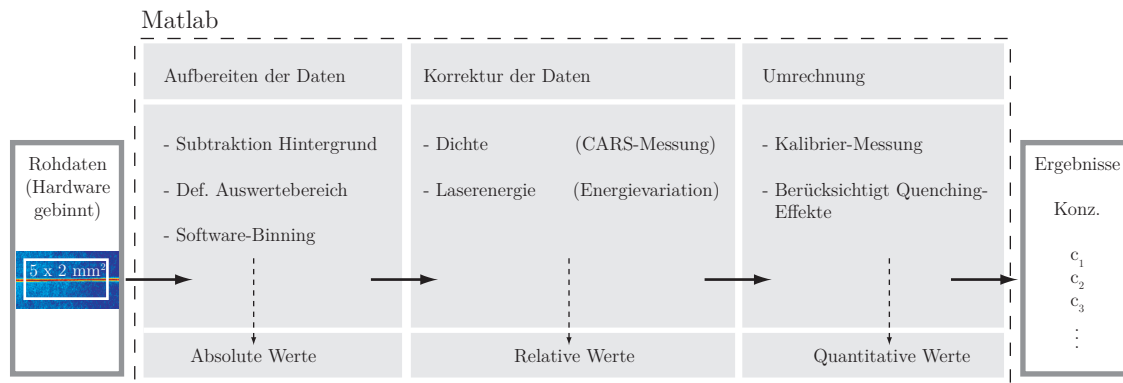
1. Der Fokus des UV-Strahls wird auf den Fokus des CARS-Systems referenziert. Der erste Schritt stellt daher das Optimieren der CARS-Phasenfehlانpassung (Gl. (4.1)) dar.



**Abbildung 5.7.:** Verknüpfung des CARS- und CO-LIF-Systems zur simultanen Messung. Diese Abbildung ist weiterhin um den in Kapitel 6 eingesetzten Phosphorthermometrie-Aufbau erweitert. Die Abkürzungen PIV, GCR und INDI stehen für die Nd:YAG Pump- bzw. den Anregungslaser der Diagnostiken.

2. Der Mittelpunkt des CARS-Messvolumens in Strahlrichtung wird unter Zuhilfenahme eines dünnen Glasplättchens ( $100\,\mu\text{m}$ ) ermittelt, das sich auf einer Lochblende von  $100\,\mu\text{m}$  Durchmesser befindet. Der gesuchte Mittelpunkt befindet sich im Maximum des nichtresonanten Signals und ist somit in alle drei Raumrichtungen definiert.
3. Bevor der UV-Strahl durch die Lochblende geführt wird, ist das Glasplättchen zu entfernen. Nach dieser Justage sind beide Fokusse aufeinander justiert.
4. Durch die Überlagerung der Rayleigh-Streuung der Pumpstrahlen des CARS-Systems und des Fluoreszenzsignals auf dem Chip der CCD-Kamera, ist eine vertikale bzw. wandnormale Feinjustage möglich.
5. Die durch das Rayleigh-Signal abgebildete Strahltaile begrenzt den auszulesenden Messbereich in Strahlrichtung.

Neben der beschriebenen räumlichen Überlappung ist die zeitliche Lage der Laserpulse so gewählt, dass eine Wechselwirkung der Messsysteme ausgeschlossen und dennoch von einer simultanen Messung ausgegangen werden kann: Der gewählte zeitliche Abstand von  $500\,\text{ns}$  ist deutlich kleiner als typische turbulente Zeitskalen von einigen  $10\,\mu\text{s}$ . Die zur Verschaltung der Systeme eingesetzte Aufbau ist in Abb. 5.7 dargestellt.



**Abbildung 5.8.:** Schematische Darstellung des Auswerteprozesses der CO-LIF-Daten.

Alle Komponenten sind über den mit 10 Hz betriebenen Master-Signalgenerator (QUANTUM COMPOSERS, 9520) getriggert. Um die Aufnahmen simultan starten zu können, wird ein zweiter Signalgenerator (QUANTUM COMPOSERS, 9518) genutzt, dessen Pulslänge exakt der Messdauer einer Aufnahme entspricht. In Kombination mit logischen UND-Verknüpfungen können die Kameras, ohne Beeinflussung der Lasersysteme, simultan manuell gestartet werden.

### 5.3. Auswertung

Die Auswertung der mit der CCD-Kamera aufgenommenen CO-LIF-Daten basiert auf einem Matlab-Skript, welches die Messdaten um die Einflüsse von Temperatur, Laserenergie und Fluoreszenz-Quenching korrigiert und die relativen Intensitäten in Konzentrationen umrechnet. Die einzelnen Schritte sind in Abb. 5.8 übersichtlich dargestellt und werden in den folgenden Abschnitten eingehend beschrieben.

#### 5.3.1. Definition des Messbereichs

Der am Rayleigh-Signal des CARS-Pumplasers orientierte Auslesebereich umfasst  $120 \times 48$  Pixel, wobei zur Reduzierung des Ausleserauschens, und somit zur Anhebung des Signal-Rausch-Verhältnisses, in Strahlrichtung jeweils 24 Pixel Hardware-gebinnt werden. In strahlnormaler Richtung wird zugunsten der räumlichen Auflösung auf ein Binning verzichtet, um den durch Dichteschwankungen verursachten Strahlversatz<sup>40</sup> ggf. korrigieren zu können. Bei einer Pixelauflösung von  $42 \mu\text{m}$  entspricht dies einem Messbereich von  $5 \times 2 \text{ mm}$ . Entsprechend der Länge des CARS-Messvolumens wurden in Strahlrichtung nur die drei inneren Pixel ausgewertet.

<sup>40</sup>engl.: beam steering



### 5.3.2. Auswertung der Daten

Bei der Datenauswertung ist die Abhängigkeit des LIF-Signals von der Dichte, der Laserenergie und der Quenching-Rate gemäß Gl. (5.16) zu berücksichtigen.

#### Hintergrund

Eine in der Gleichung nicht auftretende Größe ist der Hintergrund, der im vorliegenden Fall aufgrund kurzer Belichtungszeit als vom Messobjekt unabhängig angesehen werden kann und somit einzig vom Detektor abhängt. Zur Korrektur dienen Schuss-zu-Schuss gemittelte Hintergrundbilder, die mehrfach während der Messungen aufgenommen und als ersten Auswerteschritt von den Messdaten subtrahiert werden.

Die Hintergrundbilder dienen weiterhin der Ermittlung eines Schwellwertes, ab dem die LIF-Signale ausgewertet werden: Unter Abwägung zwischen der minimalen Nachweisgrenze und dem Einfluss des Rauschens wurde dieser Wert auf das Vierfache der Standardabweichung des Hintergrundes festgelegt.

#### Laserenergie

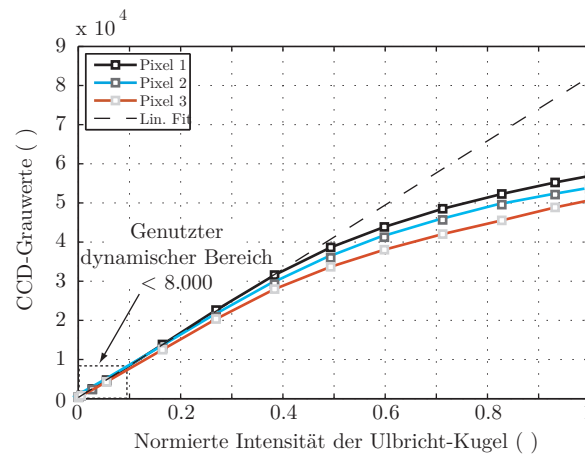
Das Integral des mithilfe der Photodiode aufgezeichneten zeitlichen Verlaufs der Pulsenergie wird zur Korrektur der Schuss-zu-Schuss-Schwankungen des Lasers herangezogen. Aufgrund des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen der Signalintensität und der Laserenergie, wurde eine Energievariation zur Ermittlung der genauen Abhängigkeit durchgeführt. Die Abweichung vom quadratischen Zusammenhang ist auf photochemische Prozesse im Fokus zurückzuführen. In Abschnitt 5.4.2 wird genauer auf die Bestimmung der Korrekturkurve eingegangen.

#### Dichte

Basierend auf den simultan durchgeführten CARS-Messungen kann der Einfluss der Dichte bzw. der Temperatur auf die LIF-Signale berücksichtigt werden. Hierzu werden die LIF-Signale mit den auf Umgebungstemperatur normierten aktuellen Temperaturen multipliziert. Aufgrund des breiten Messbereichs von Umgebungstemperatur bis zur adiabaten Flammentemperatur kann dieses Verhältnis Werte zwischen 1 und 7 annehmen; die Dichte stellt somit die zentrale Korrekturgröße in der quantitativen Konzentrationsmessung dar.

#### Umrechnung in quantitative Konzentrationen

Zur Umrechnung der relativen Signale in absolute Konzentrationen wird ein Kalibrierpolynom benutzt, welches aus Messungen in einem Prüfgas und Messungen über einem Flachflammenbrenner ermittelt wurde. Für den unteren Temperaturbereich von 300 bis 950 K wurde die Temperatur des Prüfgesetzes variiert. Als Referenz für typische Flammentemperaturen diente ein stöchiometrisch bzw. fett betriebener Flachflammenbrenner. Die



**Abbildung 5.9.:** Grauwerte der ICCD über der normierten Intensität der Ulbricht-Kugel für drei Pixel unterschiedlicher Nichtlinearität, sowie linearem Verlauf von Pixel 1. Aufgenommen bei einem Verstärkungsfaktor von 100.

Messergebnisse sowie das sich daraus ableitende Kalibrierpolynom sind in Abb. 5.10 gezeigt. Durch die Kalibrierung in der Flamme findet das Fluoreszenz-Quenching in dem Kalibrierpolynom Berücksichtigung.

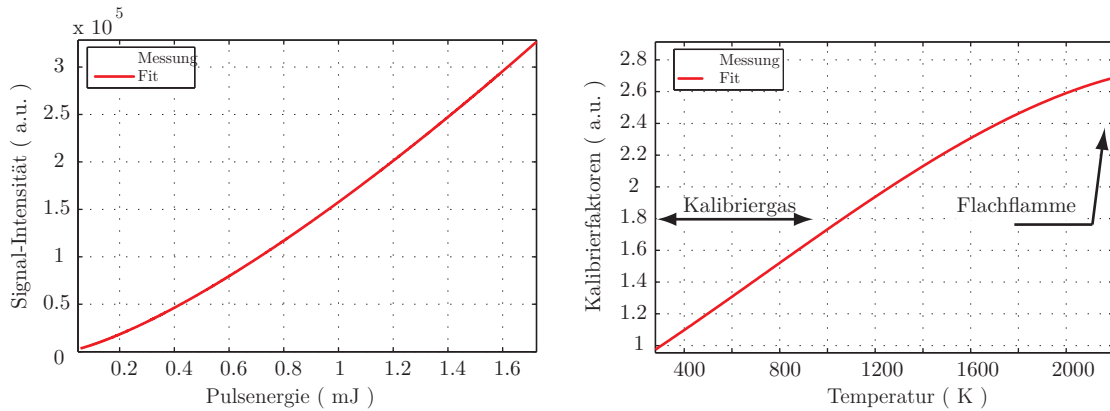
## 5.4. Charakterisierung des Messsystems

In Abschnitt 5.3 wurde bereits die, zur Bestimmung quantitativer Konzentrationen notwendige Korrektur der Laserfluktuationen und das zur Umrechnung auf absolute Konzentrationen benötigte Kalibrierpolynom angesprochen. Da diese einen großen Einfluss auf die Ergebnisse haben, gehen die nachfolgenden Abschnitte näher auf die entsprechenden Messungen ein. Zunächst wird die in Abschnitt 5.2.2 erwähnte Nichtlinearität der ICCD-Kamera diskutiert.

### 5.4.1. Nichtlinearität der ICCD-Kamera

Die Untersuchungen zur Nichtlinearität der CMOS-Kamera (Abschnitt 3.5.1.1) führten zu einer Überprüfung der ICCD-Kamera, wobei ein stark nichtlineares Verhalten festgestellt wurde. Hierzu wurde der in in Abschnitt 3.3.5.2 beschriebene Aufbau mit der Ulbricht-Kugel genutzt, um eine gezielte Intensitätsvariation durchführen zu können.

Der in Abb. 5.9 dargestellte Verlauf dreier Pixel unterschiedlicher Nichtlinearität spiegelt das mit steigender Beleuchtungsstärke zunehmende nichtlineare Verhalten wider. Diese Kurven wurden bei einem Verstärkungsfaktor von 100 aufgenommen; wird dieser erhöht (max. 250), so nimmt der nichtlineare Einfluss weiter zu, bzw. die Kurven weichen schon bei geringerer Bestrahlungsstärke vom linearen Verlauf ab. Die Ursache für dieses Verhalten ist auf die MCP und nicht den CCD-Chip zurückzuführen. Der Verstärkungsfaktor der MCP wurde in Abhängigkeit von der maximal erwarteten Signalintensität auf 120



**Abbildung 5.10.:** Links: Grauwerte der LIF-Signalintensität über der Laserenergie, sowie Fit an Messdaten. Rechts: Kalibrierfaktoren und Kalibrierpolynom über der Temperatur; Werte sind auf die Messung bei Raumtemperatur normiert.

festgelegt und für alle Messungen konstant gehalten. Ferner wurde darauf geachtet, dass die Grauwerte eines Einzelpixels stets unter 8000 lagen.

### 5.4.2. Bestimmung des Exponenten der Laserintensitätsabhängigkeit

Die mit der TPA verbundene Anregung auf hohe elektronische Energieniveaus erhöht die Wahrscheinlichkeit des Auftretens photochemisch induzierter Prozesse (Abschnitt 5.1.5). In der Regel können diese nicht vermieden werden und sorgen für eine Abweichung von dem theoretisch hergeleiteten quadratischen Zusammenhang von Signal- und Laserintensität gemäß Gl. (5.16).

Zur Bestimmung dieses Zusammenhangs wurde das LIF-Signal über einer fetten Flachflamme unter Variation der Laserenergie aufgenommen. Hierzu wurde die Pulsenergie des Pumpasers variiert, da keine für die Wellenlängen geeigneten Optiken ( $\lambda/2$ -Wellenplättchen und Polarisator) vorhanden waren<sup>41</sup>. Abb. 5.10 (links) zeigt diese Daten und den zur Bestimmung des Exponenten der Laserintensitätsabhängigkeit angepassten Fit. Für den verwendeten Messaufbau reduziert sich der Exponent von 2 auf 1,34.

### 5.4.3. Kalibrierpolynom

Zur Umrechnung der relativen Signale in absolute Konzentrationen wird ein Kalibrierpolynom verwendet, welches aus Messungen in einem Prüfgas und Messungen über einem Flachflammenbrenner ermittelt wurde. Für den unteren Temperaturbereich von 300 bis 950 K wurde die Temperatur des Prüfgases mittels eines Rohrwärmetauschers variiert. Die Kalibrierung bei typischen Flammentemperaturen basiert auf Messungen über einem stöchiometrisch bzw. fett betriebenen Flachflammenbrenner (unterer bzw. oberer Messpunkt in Abb. 5.10 (rechts)) und einer Simulationsrechnung einer stationären, eindimensionalen

<sup>41</sup>Weiterhin wurde von der Verwendung einer variablen Blende aufgrund möglicher Beugungseffekte im Strahlprofil abgesehen.

Flamme. Zur Simulation der Reaktionskinetik wurde Cantera benutzt, das alle thermodynamischen und transportbedingte Eigenschaften berücksichtigt [65]. Die dabei zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen basieren auf GRI<sup>42</sup> MECH 3.0<sup>43</sup>. Die gezeigten Daten sind auf die Messung bei Raumtemperatur normiert und zeigen im unteren Temperaturbereich einen linearen Verlauf. Die Abweichung bei hohen Temperaturen kann auf die Temperaturabhängigkeit der Boltzmann-Verteilung zurückgeführt werden, die ihrerseits zu einer veränderten spektralen Überlappung von Absorptionslinie und Laser (Gl. (5.10)) führt.

## Zusammenfassung des Kapitels

Der anthropogen verursachte Anteil der CO-Emissionen basiert im Wesentlichen auf unvollständiger Verbrennung. Der Hauptbildungsort von CO kann auf die Flammenfront zurückgeführt werden. Ausgehend vom molekularen Aufbau des CO-Moleküls werden zunächst die diagnostisch nutzbaren Übergänge diskutiert und die Auswahl der im Rahmen dieser Arbeit genutzten Übergänge begründet; ein Schwerpunkt liegt auf der Beschreibung der eingesetzten Zwei-Photonen-Absorption. Entsprechend der Herleitung der Gleichung zur Beschreibung des CARS-Signals, so wird auch in diesem Kapitel eine Gleichung zur Beschreibung der CO-LIF-Signalintensität hergeleitet, welche im Anschluss daran die Grundlage für die Diskussion der Auswertung bildet. Um dem Einfluss der Dichte Rechnung zu tragen, wurde das CO-LIF-System mit dem CARS-System kombiniert und alle Konzentrationsmessungen simultan mit der Temperaturmessung durchgeführt.

Nachdem nun alle drei Methoden ausführlich beschrieben wurden, werden im nachfolgenden sechsten Kapitel die kombinatorischen Messungen beschrieben und diskutiert.

---

<sup>42</sup>GRI: GAS RESEARCH INSTITUTE

<sup>43</sup>GRI MECH 3.0 ist eine Zusammenstellung von 325 Elementarreaktionen mit den entsprechenden Reaktionskoeffizienten und thermochemischen Parameter der 53 wichtigsten beteiligten Spezies.

# Kapitel 6.

## Kombinative Messungen

Die in den Kapiteln 3, 4 und 5 vorgestellten Messtechniken wurden an zwei Brennern kombinatorisch eingesetzt, um wandnormale Temperatur- und CO-Profile zu bestimmen. Die simultane Messung von Gasphasentemperaturen mittels der CARS und quantitativen CO-Konzentration mittels der TPA-LIF wurden dabei erstmalig realisiert.

Bei den Messobjekten handelt es sich zum einen um einen laminaren Diffusionsbrenner, bei dem nur die Temperatur- und die CO-Profile der Gasphase vermessen wurden und zum anderen um wandstabilisierte Vormischflammen bei welchen die Oberflächentemperaturen mittels Phosphorthermometrie erfasst wurden. Diesen Daten werden weiterhin die in den CARS-Hintergrund-Spektren mitaufgezeichneten Chemolumineszenz-Signale von  $\text{C}_2^*$  gegenübergestellt.

### 6.1. Tsuji-Brenner

Bei dem untersuchten Diffusionsbrenner handelt es sich um einen modifizierten Brenner, wie er 1967 von Tsuji [149] vorgeschlagen und zur Untersuchung von Verbrennungsvorgängen in Diffusionsflammen eingesetzt wurde. Bei dem in Abb. 6.1 dargestellten Brenner tritt der reine oder partiell-vorgemischte Brennstoff aus einer porösen, gekühlten Zylinderhälfte<sup>1</sup> aus, die von Luft im Gegenstrom angeströmt wird. Durch die im Innern des Brennerkopfes ( $D_a = 40 \text{ mm}$ ) verlaufenden Kühlkanäle ergibt sich eine Brennstoffaustrittsöffnung im Brennerkopf von  $8 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ . Unter Vernachlässigung der Diffusion senkrecht zur Anströmung<sup>2</sup>, und unter Beschränkung auf die Staupunkts-Stromlinienebene kann die zweidimensionale Flamme auf ein eindimensionales System reduziert werden, was die Interpretation der Messergebnisse und die mathematische Beschreibung [132] erheblich vereinfacht.

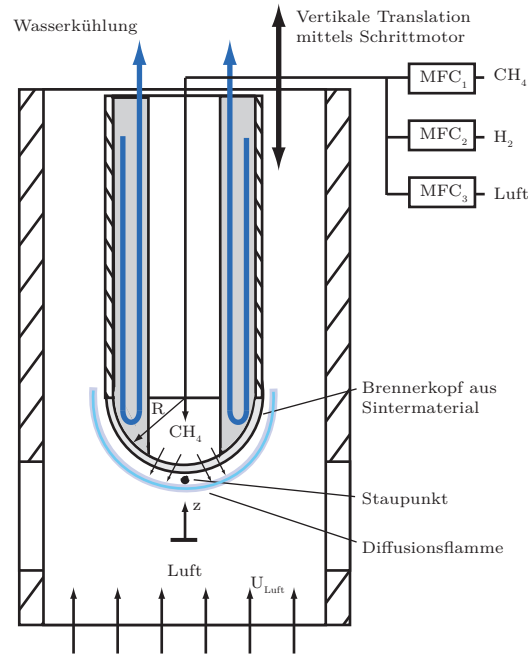
#### 6.1.1. Versuchsaufbau

Die sich in der Staupunkts-Stromlinienebene ausbildende eindimensionale, stationäre, laminare Gegenstrom-Diffusionsflamme wird mit dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen CARS- und dem in Abschnitt 5.2 beschriebenen CO-LIF-Aufbau untersucht. Das Gehäuse des Brenners bietet von vier Seiten optischen Zugang, wobei nur die Seite zur

---

<sup>1</sup>Die Zylinderhälfte hat eine Porengröße zwischen  $5$  und  $200 \mu\text{m}$  und die mittels Thermoelement bestimmte maximale Oberflächentemperatur der Bronze-Matrix liegt bei  $673 \text{ K}$ .

<sup>2</sup>Diese Annahme entspricht der Grenzschicht-Näherung von Prandtl [157].



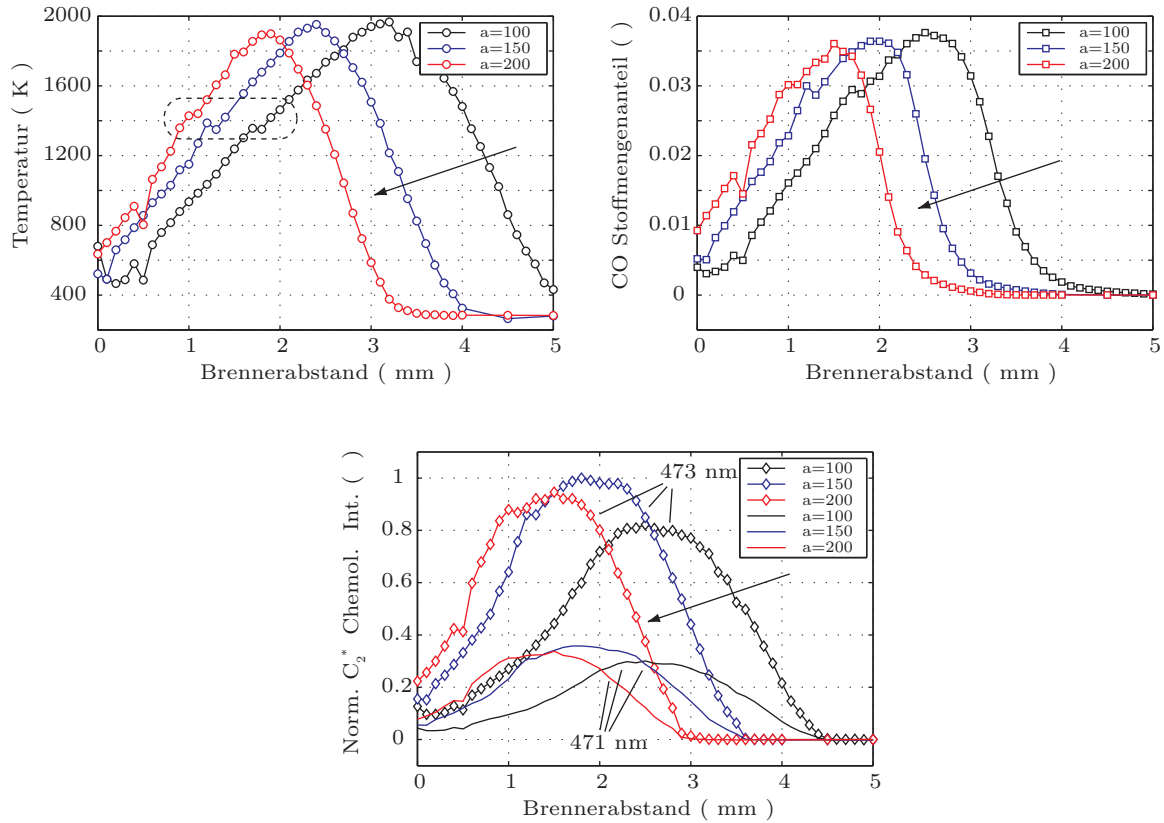
**Abbildung 6.1.:** Schnittansicht des Tsuji-Brenners und der gekrümmten Flamme. Relativ zum Stau Punkt stabilisiert sich die Flamme leicht verschoben zur mageren Seite.

Detektion des LIF-Signals vollständig geöffnet blieb. Eintrittsseitig kam eine variable Blende zum Einsatz, sodass nur ein für die vier Laserstrahlen benötigter Spalt offen blieb. Die Austrittsseite wurde mit einer Quarzglasscheibe verschlossen. Ein am Brennerkopf befestigter Schrittmotor ermöglicht die vertikale Translation. Bei der Justage der Kamera zur Detektion des LIF-Signals wurde sichergestellt, dass der Brennerkopf nicht den von den Optiken erfassten Raumwinkel beim Verfahren beeinträchtigte. Nach der Justage des UV-Laserstrahls auf das CARS-Messvolumen erfolgte die Ausrichtung des Brenners in Strahlrichtung unter Verwendung eines dünnen Glasplättchens ( $100\ \mu\text{m}$ ). In vertikaler Richtung wurde der Kopf so lange abgesenkt, bis die Hälfte der Pumplaserstrahlen des CARS-Systems ungehindert den Brennerkopf passieren konnten.

Die sich durch diesen Aufbau ergebenden freien Parameter sind: der Abstand zum Brennerkopf, der Anteil der Vormischung mit Luft bzw. Wasserstoff und die globale Streckungsrate (strain)  $a = 2U_{\text{Luft}}/R$ , wobei  $U$  für die Luftgeschwindigkeit und  $R$  für den Radius der Zylinderhälfte steht. Die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchung dieses Parameterfeldes sind im nachfolgenden Abschnitt zusammengefasst.

### 6.1.2. Ergebnisse, Diskussion

Anhand der aufgenommenen Messdaten wird nachfolgend der Einfluss der Anströmgeschwindigkeit  $U_{\text{Luft}}$  auf die Temperatur-, CO-Konzentrations- und  $\text{C}_2^*$ -Chemolumineszenz-Profile erläutert.



**Abbildung 6.2.:** Temperatur, CO-Stoffmengenanteil und  $C_2^*$ -Chemolumineszenz-Intensität zweier spektraler Positionen über dem Brennerabstand für verschiedene Streckungsraten  $a$ . Die Pfeile verdeutlichen den Einfluss der Streckungsrate auf die Lage der Wärmefreisetzungszone.

#### 6.1.2.1. Einfluss der Streckungsrate

Durch die Erhöhung der Streckungsrate  $a$  kommt es zu einer Verschiebung des Stau- punktes in Richtung Brennerkopf, wodurch sich die Flamme in geringerem Wandabstand stabilisiert und die Wärmefreisetzungszone durch den erhöhten Impuls schmaler wird. Dieser Zusammenhang findet in den in Abb. 6.2 dargestellten Verläufen von Temperatur, CO-Stoffmengenanteil und  $C_2^*$ -Chemolumineszenz-Intensität Ausdruck.

Die Temperaturverläufe weisen darauf hin, dass die Maximaltemperatur von 1966,6 auf 1898,5 K mit steigender Streckungsrate sinkt, was auf den erhöhten konvektiv-diffusiven Wärmetransport und die verringerte Verweilzeit in der Wärmefreisetzungszone zurückzuführen ist [157]; eine weitere Erhöhung der Streckungsrate kann zum Verlöschen der Flamme führen. Eine Eigenschaft, die in allen Temperaturprofilen gefunden werden kann, ist der Wendepunkt auf der brennstoffreichen Seite bei ca. 1400 K. Dieser wird auf die endotherme Methan-Pyrolyse<sup>3</sup> zurückgeführt und kann auch bei Messungen mit Thermo-

<sup>3</sup>Unter Pyrolyse versteht man die thermische Zersetzung von Brennstoffen. Diese kann in Verbindung mit Rekombinationsprozessen zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise Acetylen führen [83]. Eine thermodynamische Betrachtung der Methan-Pyrolyse unter Berücksichtigung der Acetylen-Bildung findet sich in [70].

elementen [150] nachgewiesen werden. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit früher durchgeführten Messungen von [132] zeigen eine gute Übereinstimmung: Bei einer Streckungsrate von  $a = 125 \text{ s}^{-1}$  lag die Maximaltemperatur mit 1919 K etwas niedriger, aber der Wendepunkt auf der brennstoffreichen Seite kann auch in diesen Daten wiedergefunden werden.

Die räumliche Lage der Verläufe der CO-Stoffmengenanteile und die Abnahme der maximalen Konzentrationen von 3,9 auf 3,6 % geben ebenfalls den Einfluss der Streckungsrate wider. Die Intensitäten der Chemolumineszenz zweier  $\text{C}_2^*$ -Banden (471 und 473 nm) wurden um den Einfluss der Dichte korrigiert und auf den Maximalwert normiert. Die Verläufe folgen der Streckungsrate, erscheinen im Vergleich zu [84] jedoch zu breit, was zum Einen auf den line-of-sight-Aufbau zurückzuführen ist, aber auch auf eine leichte Dejustage der Auskoppellinse des CARS-Systems hinweist<sup>4</sup>. Der mit der Erhöhung der Streckungsrate (von  $a = 100$  auf  $a = 200$ ) verbundene Anstieg der Chemolumineszenz-Intensität konnte auch von [84] nachgewiesen werden. Die Verläufe der beiden  $\text{C}_2^*$ -Emissionslinien sind stark korreliert, wobei die Intensität des Übergangs bei 471 nm nur etwa einem Drittel der Intensität des Übergangs bei 473 nm entspricht.

#### 6.1.2.2. Vergleich und statistische Bewertung

In Abb. 6.3 (oben) ist für die Konfiguration  $a = 300$  der Verlauf der Temperatur und des CO-Stoffmengenanteils über dem Brennerabstand aufgetragen<sup>5</sup>. Erwartungsgemäß folgt der Verlauf der CO-Konzentration weitestgehend dem Temperaturverlauf, unterscheidet sich jedoch von diesem durch deutlich größere Gradienten zu beiden Seiten, wodurch die Wärmefreisetzungszone dieser Konfiguration noch deutlicher hervorgehoben wird. Die Position der Maximaltemperatur und der Ort des steilsten CO-Gradienten stimmen recht gut überein. Die erhöhte CO-Konzentration in unmittelbarer Wandnähe wird auf Fluoreszenzeffekte am Brennerkopf zurück geführt, wodurch die gemessenen Konzentrationen nicht auf 0 zurück gehen.

Die beiden unteren Abbildungen zeigen die Verläufe der absoluten (links) und der relativen (rechts) Standardabweichung der Temperatur über dem Brennerabstand. Von der Luftseite aus betrachtet nehmen die absoluten Standardabweichungen mit steigender Temperatur zu, sinken nach der Flammenfront bei etwa 1,6 mm jedoch nicht wieder ab, was auf den immer größer werdenden Einfluss des nichtresonanten Hintergrundes in den gemessenen CARS-Spektren zurückzuführen ist. Das Minimum der relativen Standardabweichung liegt bei 2,4 % und steigt auf 19,6 % am Brennerkopf an, was eine beachtliche Verschlechterung der Präzision in kalten Flammenbereichen mit hohem Brennstoffanteil bedeutet.

Die absolute Standardabweichung der CO-Konzentration folgt im Wesentlichen dem Konzentrationsverlauf. Das Minimum der relativen Standardabweichung liegt bei 2,6 % für einen Stoffmengenanteil von 3,6 % und steigt für große Brennerabstände stark an. Dieser Anstieg ist allerdings auf die Normierung auf die geringen Absolutkonzentrationen zurückzuführen.

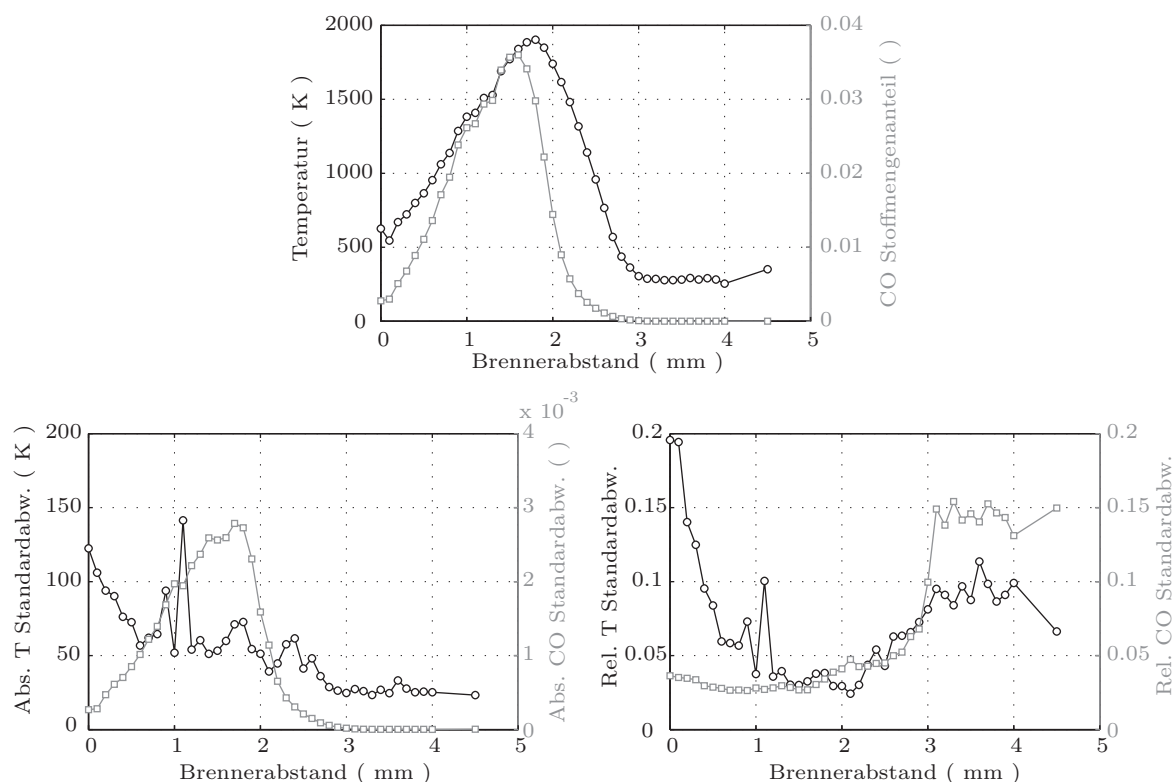
Ein Vergleich der angegebenen Präzision dieses CO-LIF-Aufbaus mit anderen CO-Systemen unterstreicht die Güte dieser Anlage: In [57] ist die Präzision eines vergleichbaren

---

<sup>4</sup>Eine Dejustage der Auskoppellinse wird durch die Linse vor dem Spektrometer kompensiert und hat somit keinen Einfluss auf die Temperaturbestimmung.

<sup>5</sup>Zur Flammenstabilisierung wurde bei der Konfiguration  $a = 300$  der Brennstofffluss von 3 auf 5 slpm erhöht. Daher ist diese Konfiguration nicht in Abb. 6.2 aufgeführt.





**Abbildung 6.3.:** Verlauf von Temperatur- und CO-Stoffmengenanteil über dem Brennerabstand (Konfiguration Strain = 300) (oben), sowie absolute (links) und relative (rechts) Standardabweichungen von Temperatur und CO.

CO-LIF-Systems mit 6 % und für CO-Messungen mittels eines Raman-/Rayleigh-Aufbaus mit 23 % angegeben.

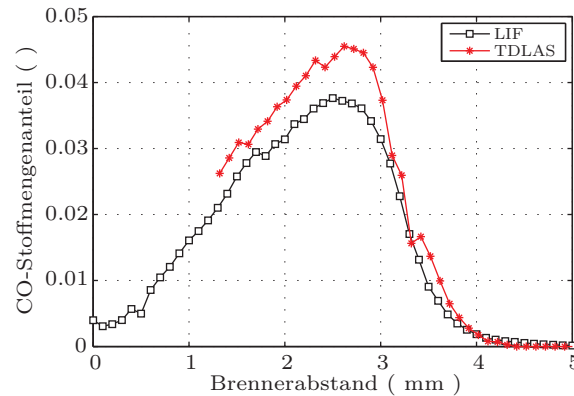
### 6.1.2.3. Vergleich LIF mit TDLAS

Im Zusammenhang mit der Entwicklung des Tsuji-Brenners wurden Modelle zur Beschreibung der Hauptreaktionspfade aufgestellt und in den darauf folgenden Jahren immer weiter verfeinert [132]. Um jedoch die mit der Chemolumineszenz verknüpften Informationen über Radikal- und Nebenspezies-Konzentrationen in der Flamme nutzen zu können, sind die Modelle um die Nebenreaktionspfade zu erweitern. Eine zur Validierung dieser Modelle [81] weiterentwickelte spektroskopische Diagnostik ist die TDLAS<sup>6</sup>, die eine hohe Sensitivität<sup>7</sup> und aufgrund der geringen spektralen Breite der Diodenlaser<sup>8</sup> eine hohe Selektivität besitzt. Diese auf Absorption basierende Methode nutzt die Vibrations-Rotations-Übergänge (Abschnitt 2.2.2.2) im NIR (700-1400 nm) und MIR (3-50  $\mu\text{m}$ ) und ist nur bei Molekülen möglich, die ein permanentes Dipolmoment besitzen.

<sup>6</sup>TDLAS: tunable diode laser absorption spectroscopy

<sup>7</sup>Die Nachweisgrenze für Acetylen liegt beispielsweise bei 35 ppm [156].

<sup>8</sup>Die Bandbreite von Diodenlaser beträgt teilweise weniger als 1 MHz.



**Abbildung 6.4.:** CO-Stoffmengenanteil über dem Brennerabstand, gemessen mit LIF und TDLAS (Konfiguration Strain = 100) [156].

Eine vergleichende Darstellung zweier CO-Profile [156] ist in Abb. 6.4 gezeigt. Da die Nullpunktbestimmung<sup>9</sup> mittels TDLAS schwierig ist, ergab sich ein horizontaler Versatz um  $-0,28$  mm, der in der Darstellung manuell ausgeglichen wurde. Die Breite der Profile wie auch der luftseitige Gradient stimmt sehr gut überein. Auf der brennstoffreichen Seite wurde keine TDLAS-Messungen unterhalb von 1,3 mm durchgeführt. Der um 17,2 % niedrigere Maximalwert der LIF-Messung ist auf die LIF-Kalibrierung (Abschnitt 5.3.2) zurückzuführen, die nicht unmittelbar nach der Messung durchgeführt werden konnte und es somit zu einer leichten Dejustage des Lasersystems oder der Detektoren (Kamera, PMT) gekommen sein kann. Dies zeigt, wie wichtig die zeitnahe Durchführung einer Kalibrierung im Zusammenhang mit quantitativen Messungen ist.

### 6.1.3. Zusammenfassung

Im Zusammenhang mit der Untersuchung des modifizierten Tsuji-Brenners wurden erstmalig CARS- und TPA CO-LIF-Messungen kombiniert. Die Messungen bestätigten die Ähnlichkeit zu in früheren Arbeiten gemessenen Temperaturverläufen [132], wurden allerdings aufgrund zahlreicher Brenner-Modifikationen nötig, um diesen Rechnung zu tragen.

Die mittels der CARS gemessenen Temperaturen dienen der TDLAS-Arbeitsgruppe<sup>10</sup>, die den Tsuji-Brenner wegen der Eindimensionalität, der guten optischen Zugänglichkeit und der hohen Flammenstabilität als Standardbrenner nutzen, zur Korrektur des Dichteinflusses, wie auch als Referenz zum Abgleich mit Simulationsdaten.

## 6.2. Flamme-Wand-Interaktionsbrenner

Um die Wechselwirkungsmechanismen zwischen Flamme und Wand unter definierten Randbedingungen untersuchen zu können, wurde ein Brenner-Wand-System konzipiert,

<sup>9</sup>Die Nullpunktbestimmung bezieht sich auf den Abstand relativ zur Brenneroberfläche.

<sup>10</sup>Technische Universität Darmstadt, Center of Smart Interfaces, V. Ebert

bei dem sich die Vormischflamme im wandnahen Staupunkt stabilisiert. Ähnlich dem Tsuji-Brenner kann in der Staupunkts-Stromlinienebene von einer eindimensionalen Flamme ausgegangen werden, was die experimentelle und numerische Untersuchung deutlich vereinfacht. Ziele der Untersuchungen sind eine erste Charakterisierung des Brenners sowie die Bereitstellung quantitativer Messdaten, um Aussagen zu thermischem Quenchen, der Flammenstabilität oder der Schadstoffbildung treffen zu können. Bei der messtechnischen Untersuchung wurde darauf geachtet, dass die kleinen räumlichen Skalen aufgelöst werden konnten, ohne dabei das Messobjekt zu beeinflussen.

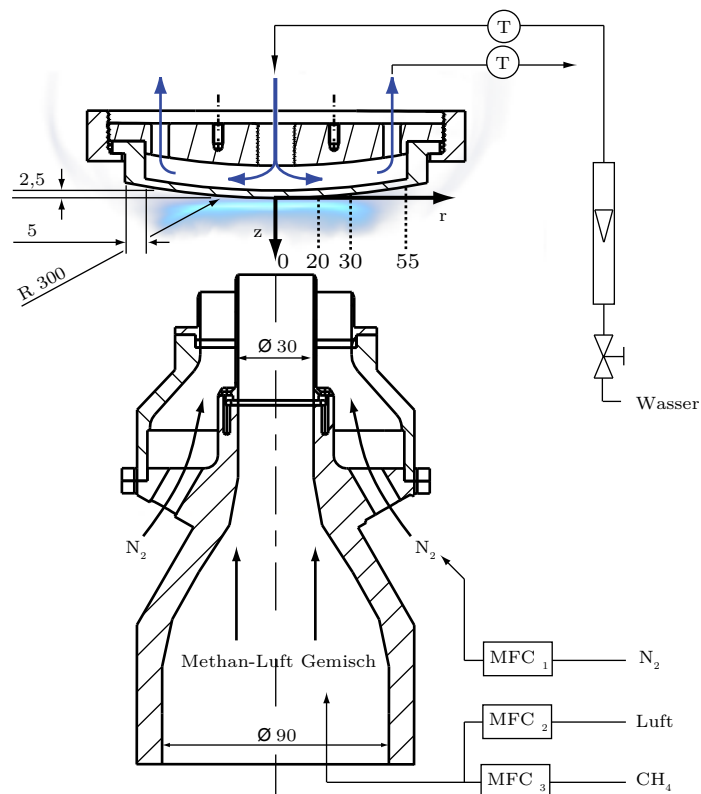
Seitens der Simulation kommen zusätzlich zur ungestörten Verbrennung Aspekte hinzu, die es zu berücksichtigen gilt: das Flammenquenchen unterhalb des Löschabstandes durch thermisches Quenchen (Abschnitt 2.6.3) und die mit den geringen Abständen einhergehenden hohen Wärmeströme von der Flamme in die Wand. Ferner sind Wärmeleitung in der Wand, wie auch die Dämpfung der Turbulenz in Wandnähe in den Modellen zu berücksichtigen.

Nach der Beschreibung von Brenner- und Messaufbau, werden die Messergebnisse wie Gasphasen- und Wandtemperatur, CO-Stoffmengenanteile und  $C_2^*$ -Chemolumineszenz-Profile vergleichend gegenübergestellt sowie mit laminaren Flamelet-Rechnungen verglichen.

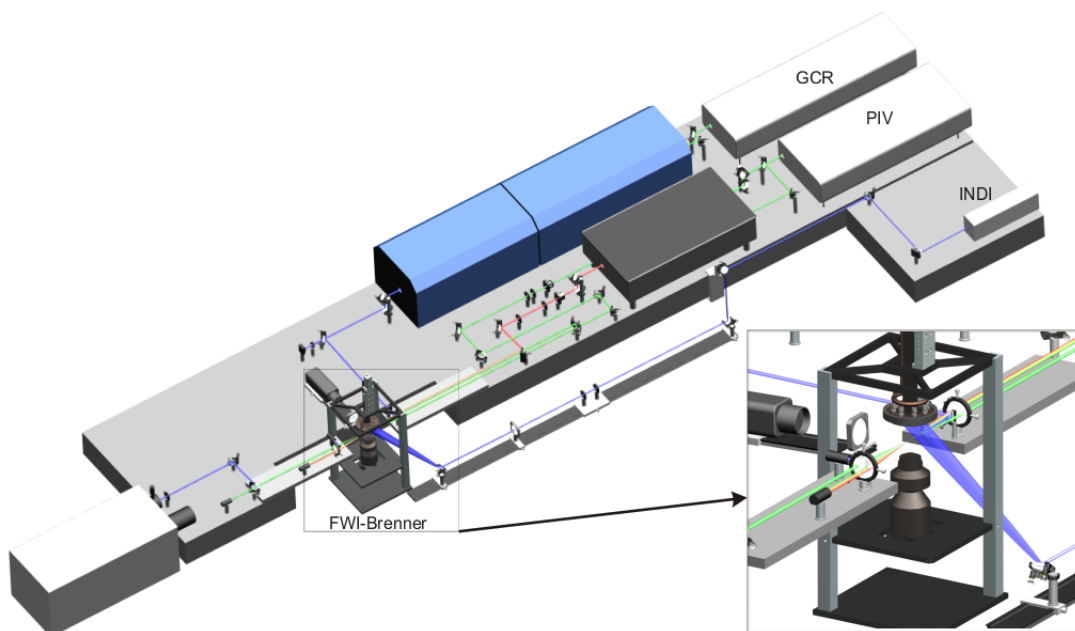
### 6.2.1. Versuchsaufbau

Der rotationssymmetrische Aufbau des Flamme-Wand-Interaktionsbrenners (FWI) (Abb. 6.5) besteht aus der zentralen Vormischdüse ( $\varnothing 30$  mm) und dem  $N_2$ -Coflow ( $\varnothing 60$  mm), welcher die Einmischung von Umgebungsluft verhindern soll. Die Kontrolle des Brennstoffverhältnisses und der Austrittsgeschwindigkeiten erfolgt mittels dreier Massendurchflussregler (BRONKHORST). Die wassergekühlte Wand besitzt eine Dicke von 2,5 mm und ist leicht gekrümmt ausgeführt ( $R = 300$  mm), um die optische Zugänglichkeit der Grenzschicht durch die fokussierten Laserstrahlen zu ermöglichen. Das Kühlwasser ( $T_{\text{ein}} = 285 \pm 1$  K) wird senkrecht zur Rotationsachse zu- und über acht Bohrungen abgeführt. Der Wasservolumenstrom wird mittels eines Schwebekörperdurchflussmessers (ROTA) so eingestellt, dass die Austrittstemperatur stets bei  $T_{\text{aus}} = 303 \pm 1$  K liegt. Im untersuchten Stabilitätsbereich des Brenners ergaben sich für die laminaren Fälle bei  $Re = 2000$ ,  $\dot{V}_{\text{Wasser}} = 43 \pm 5$  l/h und für die turbulenten Flammen bei  $Re = 5000$   $\dot{V}_{\text{Wasser}} = 60 \pm 5$  l/h. Die Experimente wurden im gesamten Stabilitätsbereich des Brenners ( $0,83 < \phi < 1,2$ ) bei einem Wandabstand von  $1 \cdot D$  oder  $2 \cdot D$  mit und ohne Turbulenzgitter und mit verschiedenen Wandmaterialien (Edelstahl bzw. Quarzglas) durchgeführt.

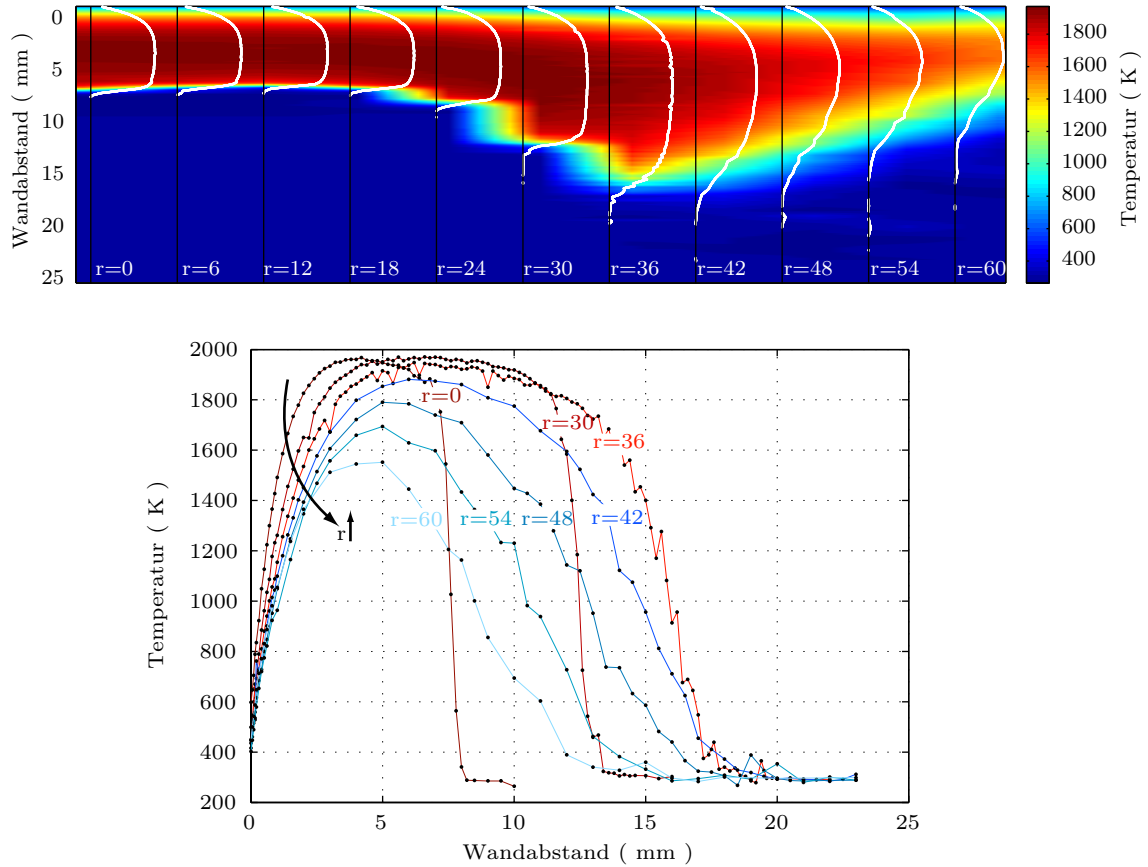
Vom Standpunkt der Strömungsmechanik kann das System in die Bereiche: Freistrah, Stagnationsbereich und Grenzschicht eingeteilt werden [154], wobei die Flammenfront und die Oxidationszone dem Stagnationsbereich zuzuordnen sind. Bis auf die x-y-z Verfahrenheit des FWI-Brenners ist in Abb. 6.6 der vollständige Gesamtaufbau dargestellt. Die signaltechnische Verschaltung der einzelnen Messtechniken entspricht dem in Abb. 5.7 gezeigten Aufbau, der um die Komponenten des Phosphor-Thermometrie-Systems erweitert wurde.



**Abbildung 6.5.:** Gesamtaufbau des Flamme-Wand-Interaktionsbrenners: Zentrale Vormischdüse, N<sub>2</sub>-Coflow und wassergekühlte Wand.



**Abbildung 6.6.:** Gesamtaufbau: CARS-, CO-LIF- und TP-Messsystem zur simultanen Messung am FWI-Brenner.



**Abbildung 6.7.:** Gemessene Temperaturen unter FWI-Brenner bei  $Re=2000$  und  $\phi = 0,83$ . Die obere Abbildung zeigt eine zweidimensionale Interpolation des hochaufgelösten Temperaturfeldes, die weißen Punkte repräsentieren dabei die zu Grunde liegenden Messwerte. Die axiale Auflösung in unmittelbarer Wandnähe beträgt  $50$  sonst  $100 \mu m$ . Die untere Abbildung vergleicht ausgewählte Radialprofile dieser Konfiguration.

### 6.2.2. Ergebnisse, Diskussion

Die experimentellen Untersuchungen wurden in dem zuvor skizzierten Parameterfeld durchgeführt. Um die prinzipiellen Zusammenhänge darstellen zu können, werden in den nachfolgenden Abschnitten ausgewählte Ergebnisse vergleichend gegenübergestellt.

### 6.2.3. Hochaufgelöstes 2D-Temperaturfeld

Um ein umfassendes Bild der Staupunkt-stabilisierten Flamme zu erhalten, wurde für die Konfiguration  $\phi = 0,83$ ,  $Re=2000$  ein räumlich hochaufgelöstes, zweidimensionales Temperaturfeld gemessen. Die zweidimensionale Interpolation der in Abb. 6.7 weiß dargestellten Messpunkte liefert ein verständliches Bild der Temperaturverteilung des Staupunkt- und Grenzschichtbereichs. Die stufenartigen Verläufe zwischen  $r = 24$  und  $r = 36$  mm sind ein Artefakt der Interpolation aufgrund unzureichender radialer Diskretisierung.

Die Temperaturprofile bis zur Position  $r = 18$  mm verlaufen sehr ähnlich, was auf den inneren Düsenradius von  $15$  mm zurückzuführen ist. Für die Positionen  $r = 24$

bis  $r = 36$  mm ist zunächst eine Aufdickung der Temperaturprofile zu beobachten, die mit größer werdender radialer Position wieder abnimmt. Die Maximaltemperatur wird in der Staupunkt-Stromlinienebene in einem Abstand von 4,2 mm gemessen und beträgt in diesem Fall 1971,2 K. Der maximale Temperaturgradient befindet sich in der Flammenfront und beträgt 2454,3 K/mm was einer Temperaturdifferenz von 981,7 K pro 0,4 mm entspricht. Die ausgewählten Temperaturprofile in Abb. 6.7 (unten) machen u. a. deutlich, dass sich die Maximaltemperatur bis zu  $r = 36$  zunächst kaum ändert, wohl aber zu größeren Wandabständen verschiebt. Für noch größere radiale Positionen sinken sowohl Maximaltemperatur, maximaler Gradient wie auch die Dicke der Oxidationszone. Weiterhin sieht man, dass sich die Grenzschicht in radialer Richtung aufdickt.

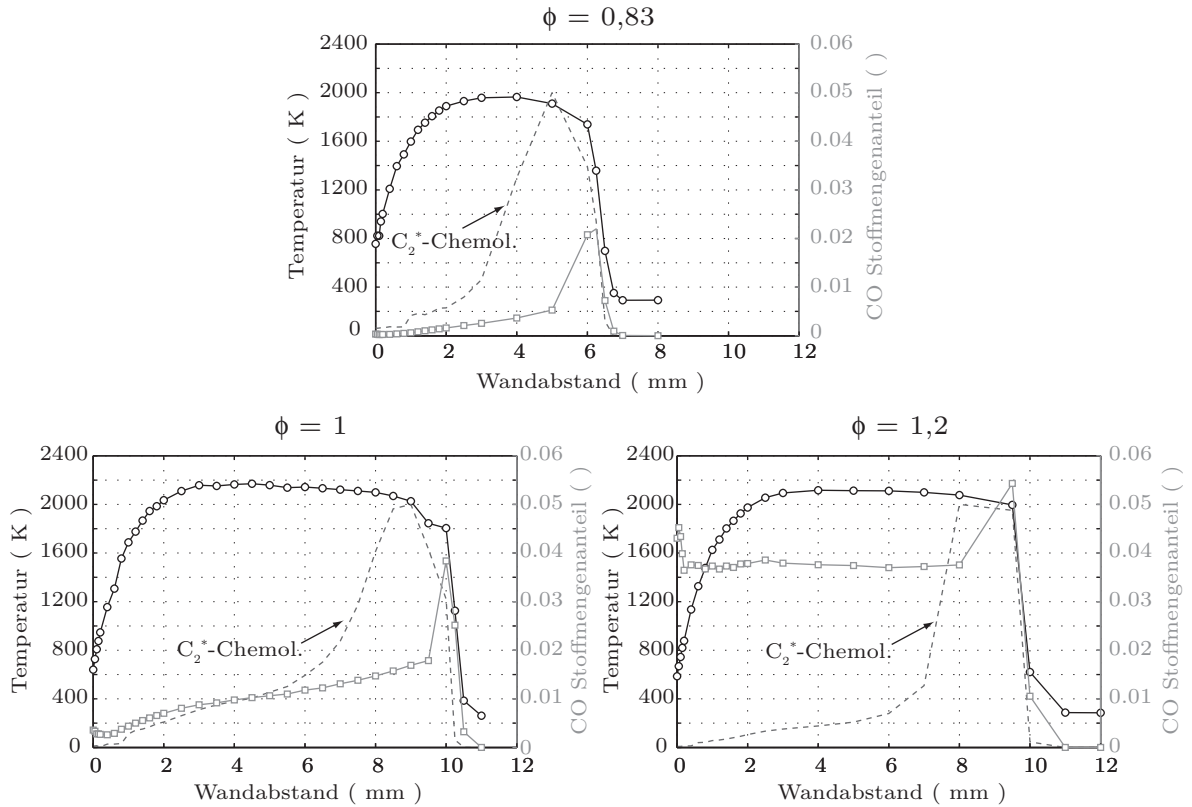
Diese Ergebnisse machen deutlich, dass eine solch feine räumliche Auflösung nicht nötig ist, weshalb für alle weiteren Untersuchungen nur die radialen Positionen 0, 20, 30 und 55 mm vermessen wurden.

#### 6.2.3.1. Einfluss des Brennstoffverhältnisses

In Abb. 6.8 ist der Einfluss des Brennstoffverhältnisses auf den Verlauf von Temperatur und CO-Stoffmengenanteil dargestellt. Bei den ebenfalls gezeigten  $C_2^*$ -Chemolumineszenz-Profilen handelt es sich um qualitative Verläufe, die bzgl. des CO-Stoffmengenanteils auf 0,05 normiert sind. Alle Verläufe treffen sehr gut den Gradienten der Flammenfront, wobei das Maximum des CO-Stoffmengenanteils die Flammenfront kennzeichnet und somit mit dem Ort des maximalen Temperaturgradienten zusammenfällt. Für die Fälle  $\phi_1 = 0,83$  und  $\phi_2 = 1$  wird in der Oxidationszone das CO verbraucht und der Stoffmengenanteil sinkt. Der Anstieg direkt an der Wand erscheint unphysikalisch und stellt ein Artefakt dar, das auf Fluoreszenz an der Wand zurückgeführt wird. Es wurde beobachtet, dass die Position der Gradienten der  $C_2^*$ -Chemolumineszenz-Profile in der Flammenfront sehr gut mit den Positionen der Temperatur- und CO-Gradienten übereinstimmen. Ihr Maximum befindet sich etwa 1,5 mm hinter der Flammenfront. Aufgrund der beschränkten Verfügbarkeit vergleichbarer Daten in der Literatur kann an dieser Stelle keine eingehendere Diskussion geführt werden.

Die Maximaltemperatur dieser Untersuchung beträgt 2169 K und liegt somit nur 20 K unter dem berechneten, strahlungskorrigierten Wert der stöchiometrischen Flachflamme (Abschnitt 4.4.2.2). Wegen der höheren Brenngeschwindigkeit der stöchiometrischen Mischung stabilisiert sich die Flammenfront in diesem Fall am weitesten stromauf (10,3 mm). Das Maximum des CO-Stoffmengenanteils liegt bei 0,054 und wird in der Flammenfront der brennstoffreichen Flamme bei  $\phi = 1,2$  erreicht.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, wie sich das Brennstoffverhältnis auf die Temperatur und den CO-Stoffmengenanteil auswirkt. Ferner können mithilfe dieser Ergebnisse die Flammenfront (maximale CO-Konzentration, maximaler Temperaturgradient), die Oxidationszone (geringer CO-Konzentrations- und Temperatur-Gradient) und der wandnahe Bereich (großer Temperaturgradient) sehr gut zugeordnet werden.

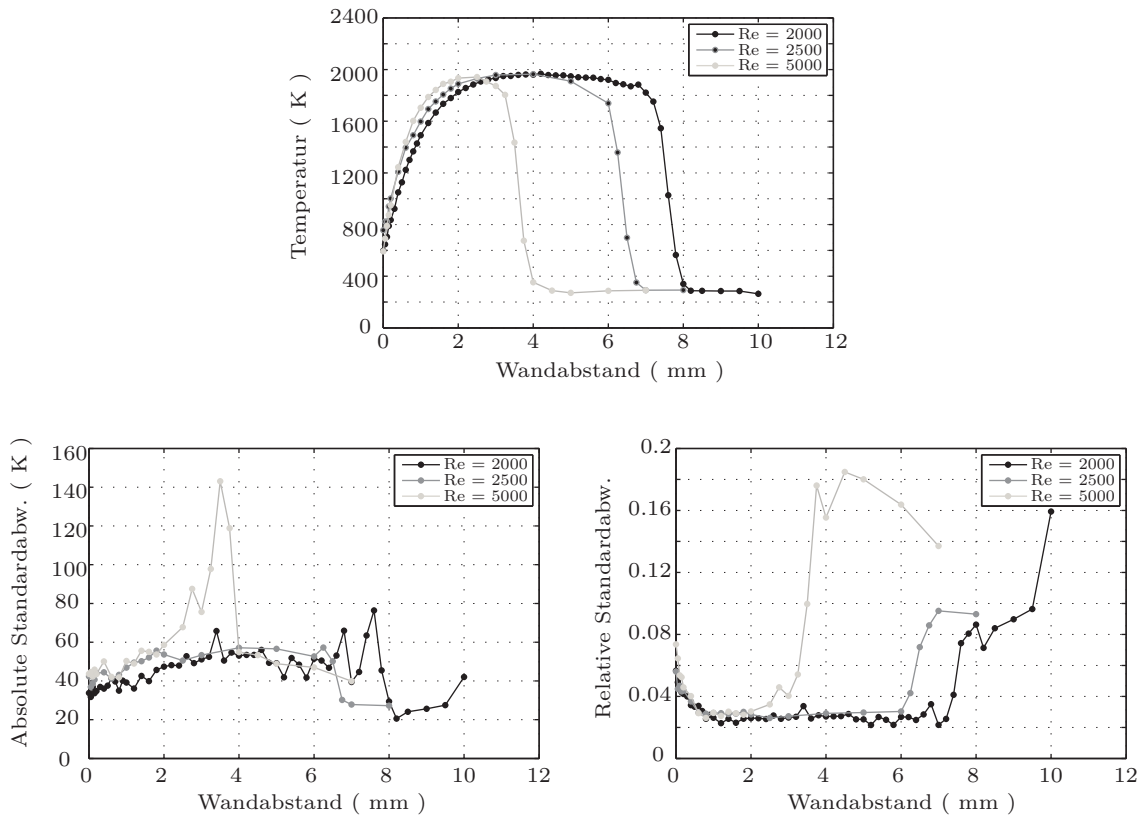


**Abbildung 6.8.:** Temperatur und CO-Stoffmengenanteil über dem Brennerabstand (für  $r = 0$ ,  $Re=2500$ , Wandabstand= $1 \cdot D$ ) in Abhängigkeit von dem Brennstoffverhältnis:  $\phi_1 = 0,83$ ,  $\phi_2 = 1$  und  $\phi_3 = 1,2$ . Die qualitativen  $C_2^*$ -Chemolumineszenz-Profile für 473 nm wurden auf den CO-Stoffmengenanteil auf 0,05 normiert.

### 6.2.3.2. Einfluss der Re-Zahl

Um den Einfluss der Re-Zahl auf die wandnahe Verbrennung abschätzen zu können, sind in Abb. 6.9 (oben) drei Temperaturprofile für  $\phi = 0,83$  unterschiedlicher Re-Zahl (2000, 2500, 5000) und die dazugehörigen absoluten und relativen Standardabweichungen dargestellt. Aufgrund des erhöhten Impulses bei der Erhöhung von  $Re=2000$  auf 5000 des vorgemischten Brennstoffs kommt es zu einer Stauchung der Flamme, wodurch sich die Flammenfront um ca. 4,1 mm und der wandnahe Temperaturgradient um 0,2 mm näher zur Wand stabilisiert. Die Maximaltemperaturen unterscheiden sich dabei um maximal 26 K.

Die absoluten Standardabweichungen (links) folgen im Wesentlichen dem Verlauf der Absolutwerte; ihre Peaks kennzeichnen den Ort der Flammenfront. Die relativen Standardabweichungen liegen im Heißgasbereich zwischen 2,4 und 2,9 % und liegen somit nur leicht über den Werten der Referenzmessung an der Flachflamme (Abschnitt 4.4.2.2). Im Falle der turbulenten Anströmung ( $Re=5000$ ) liegen die relativen Standardabweichungen im Anströmbereich deutlich höher, da in diesem Fall ein Turbulenzgitter 60 mm unterhalb der Düsen Spitze eingebaut wurde. Um in diesem Fall ein ausreichend großes Ensemble an Einzelschüssen sicherzustellen, wurden im Bereich der Flammenfront dieser Konfigura-



**Abbildung 6.9.:** Temperatur über dem Brennerabstand in Abhängigkeit von der Re-Zahl (für  $r = 0$ , Wandabstand =  $1 \cdot D$ ) (oben) sowie die Verläufe der absoluten (links) und relativen (rechts) Standardabweichung.

tion 1000 Schüsse aufgezeichnet und die Standardabweichung in Abhängigkeit von der Ensemble-Größe bestimmt. Der Verlauf ist in Abb. 6.10 dargestellt. Um eine ausreichende Statistik zu erhalten, wurden in allen turbulenten Konfigurationen 400 Einzelschüsse ausgewertet; in den laminaren Konfigurationen waren es 200 Einzelschüsse.

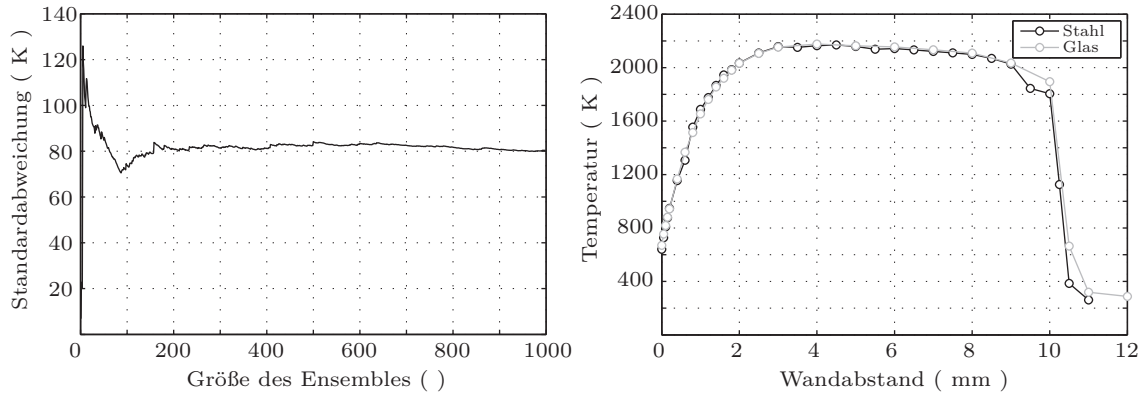
### 6.2.3.3. Einfluss des Wandmaterials

Um den Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des Wandmaterials auf den Temperatur- und CO-Konzentrationsverlauf in Wandnähe abschätzen zu können, wurde die Wand sowohl aus Edelstahl als auch aus Quarzglas mit einer Wärmeleitfähigkeit von  $\lambda_{\text{Edelstahl}} = 19 \text{ W/mK}$  [152] bzw.  $\lambda_{\text{Quarzglas}} = 1,38 \text{ W/mK}$  [88] gefertigt und unter den gleichen Randbedingungen untersucht. Für diese Materialien sind in Abb. 6.10 (rechts) zwei Temperaturprofile dargestellt, die einander weitestgehend entsprechen.

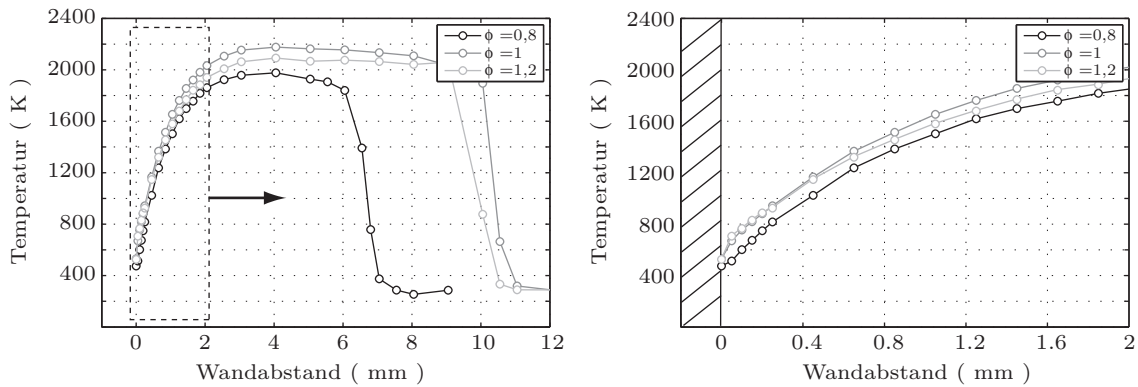
### 6.2.3.4. Temperaturgrenzschicht

Unter Annahme eines rotationssymmetrischen Systems wurde zur Bestimmung der Oberflächentemperatur lediglich ein 2,5 mm breiter und 60 mm langer, radial verlaufender Bereich mit TP beschichtet und mittels eines aufgeweiteten Laserstrahls angeregt. Der





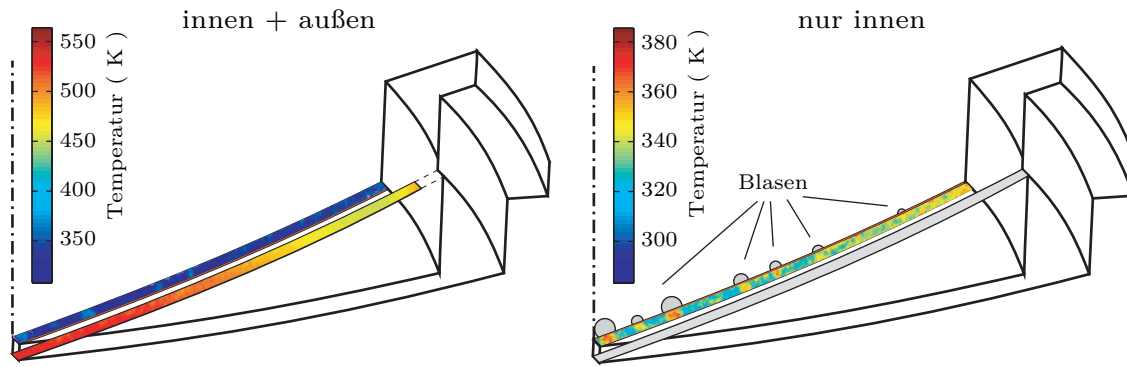
**Abbildung 6.10.:** Einfluss der Größe des Ensembles auf die Standardabweichung (für  $Re=5000$ ,  $\phi = 0,83$ , Wandabstand  $=1 \cdot D$ ) (links) sowie Temperatur über dem Brennerabstand in Abhängigkeit vom Wandmaterial: Edelstahl bzw. Quarzglas (rechts).



**Abbildung 6.11.:** Temperatur über dem Brennerabstand für verschiedene Brennstoffverhältnisse (für  $r = 0$ ,  $Re=2500$ , Wandmaterial Quarzglas). Links Gesamtdarstellung, rechts Vergrößerung des hervorgehobenen Bildbereichs. Die Wandtemperatur wurde mittels der Phosphorthermometrie bestimmt.

Messaufbau des Phosphorthermometrie-Systems beinhaltet im Wesentlichen die in Abschnitt 3.3 beschriebenen Komponenten und ist in Abb. 6.6 dargestellt. Durch die kombi-native Messung von Wandtemperatur und wandnaher Gasphasentemperatur kann durch Interpolation der Temperaturen sogar dem wandnächsten Bereich ein Temperaturverlauf zugeordnet werden. In Abb. 6.11 sind drei Temperaturprofile unterschiedlicher Brennstoffverhältnisse für den gesamten Messbereich (links) sowie für den wandnahen Bereich ( $< 2\text{ mm}$ ) dargestellt. In dieser Darstellung repräsentiert der Punkt an der Wand die mittels Phosphor-Thermometrie gemessene Temperatur; der erste Messpunkt in der Gasphase liegt  $50\text{ }\mu\text{m}$  davon entfernt.

Im mageren Fall liegt die Wandtemperatur bei  $474,8\text{ K}$ , für den stöchiometrischen bzw. fetten Fall liegt diese bei  $530,8$  und  $525,6\text{ K}$ . Wie diese Darstellung zeigt, können die Verläufe der Gasphasentemperatur gut zur Oberflächentemperatur extrapoliert werden. Die Temperaturänderung in diesem Wandnahbereich  $< 2\text{ mm}$  liegt bei ca.  $1507,4\text{ K}$ . Der maximale Temperaturgradient von  $1688,0\text{ K/mm}$  wird in unmittelbarer Wandnähe er-



**Abbildung 6.12.:** Quarzglas-Segmente mit zweidimensionaler Temperaturverteilung, gemessen mit TP (für  $\phi = 1$ ,  $Re=2500$ ). Links wurde auf den gesamten und rechts nur auf den inneren Temperaturbereich skaliert, wodurch die hohen Temperaturen unmittelbar unterhalb der skizzierten Blasen hervorgehoben werden können.

reicht und ist somit deutlich kleiner als der Temperaturgradient in der Flammenfront (2454,3 K/mm).

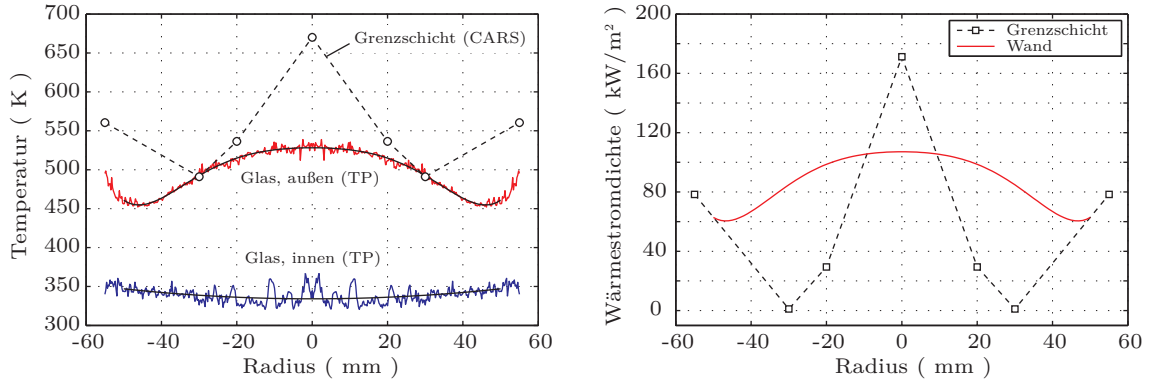
### 6.2.3.5. Wandwärmeübertragung

Die Wahl Quarzglas als Wandmaterial einzusetzen erfüllt weiterhin den Zweck, dass auf diese Weise simultan Innen- und Außenwandtemperatur erfasst werden können. Hierzu wurde über der äußeren Phosphorschicht eine zweite, innere Schicht angebracht, sodass diese einen konstanten Abstand von 2,5 mm voneinander hatten. Um beide Bereiche gleichzeitig zur Lumineszenz anregen zu können, erfolgte die Anregung und die Detektion unter einem Winkel von etwa  $45^\circ$  zur Wand. Dieser tomographische Ansatz der Thermometrie kam im Zusammenhang mit dieser Messung zum ersten Mal zum Einsatz und führt zu einer erheblichen Erweiterung der Möglichkeiten der Phosphorthermometrie.

In Abb. 6.12 sind zwei  $20^\circ$  Quarzglassegmente mit den dazugehörigen Temperaturverteilungen dargestellt. Die Anpassung der Farbskala erfolgte links für den gesamten und rechts nur für den inneren Temperaturbereich. Die linke Abbildung zeigt zum einen den großen Temperaturunterschied von bis zu 250 K zwischen innerer und äußerer Wand, aber auch einen Gradienten in radialer Richtung. Das Sinken der Temperatur kann auf die sich aufdickende Grenzschicht (vgl. Abb. 6.7) und der Anstieg auf die verminderte Kühlung am Rand zurückgeführt werden.

Die Temperaturen im Innern liegen zwischen 320 und 350 K und steigen wegen der zentralen Zuführung des Kühlwassers leicht zum Rand hin an. Die lokalen Maxima sind unterschiedlich großen Blasen zuzuordnen, denen die erhöhte Oberflächenrauigkeit der TP-Beschichtung Keimstellen bietet. Die Temperaturen unmittelbar unter den Blasen (von bis zu 390 K) liegen deutlich über der mittleren Temperatur der Glasinnenwand und können mit dem Kontaktlinien-Modell [140] erklärt werden. Da die Blasen nach der Entstehung nicht abreißen oder konvektiv abtransportiert werden, handelt es sich hierbei nicht um Blasensieden.

Die zweidimensionalen Temperaturverläufe wurden in Umfangsrichtung gemittelt und mit den entsprechenden wandnächsten ( $50 \mu\text{m}$ ) CARS-Temperaturen zusammen in Abb.



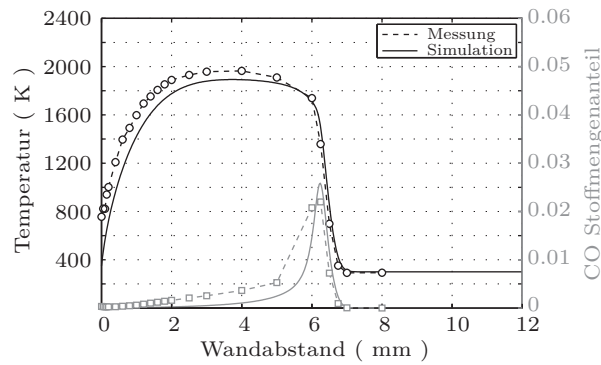
**Abbildung 6.13.:** Gasphasen und Wandtemperatur über dem Radius (links), sowie lokale Wärmestromdichten in der Grenzschicht und der Quarzglaswand (rechts) (für  $\phi = 1$ ,  $Re=2500$ ). Zur Verdeutlichung wurden die Daten an der Symmetrieachse gespiegelt.

6.13 dargestellt. Zur Verdeutlichung wurden die Daten an der Symmetrieachse gespiegelt. Bei den schwarzen Linien handelt es sich um Polynomfits an die Messdaten. Die zuvor beschriebenen Verläufe der inneren und äußeren Temperaturverteilung sind gut zu erkennen. Der qualitative Verlauf der Gasphasentemperatur folgt dem der äußeren Wandtemperatur. Basierend auf dem eindimensionalen Fourierschen Wärmeleitungsgesetz

$$\dot{q} = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (6.1)$$

wurde unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeiten für Luft ( $55,6 - 61,1 \cdot 10^{-3} \text{ W/(mK)}$ ) [152] und Quarzglas ( $\lambda = 1,38 \text{ W/(mK)}$ ) [88] die Wärmestromdichte in der Wand und in der laminaren Unterschicht bestimmt und in Abb. 6.13 (rechts) über dem Radius aufgetragen. Da die Verläufe eine Funktion der Temperaturdifferenzen sind, entspricht ihr Verlauf im Wesentlichen dem der Temperaturen. Die Größenordnung der berechneten Wärmestromdichten ist identisch: Die Wandwärmestromdichte liegt zwischen 60 und 107  $\text{kW/m}^2$ , die Wärmestromdichte der laminaren Unterschicht liegt aufgrund der geringen Temperaturdifferenz zwischen 2  $\text{kW/m}^2$  für  $r = 30$  und 170  $\text{kW/m}^2$  für  $r = 0$ . Es wird vermutet, dass die Wärmestromdichte von 2  $\text{kW/m}^2$  auf einen geringeren Messabstand zurückzuführen ist; dies zeigt die Wichtigkeit einer reproduzierbaren Nullpunkt-Bestimmung während der Messung. Ausgehend von einer konstanten Temperaturerhöhung des Kühlwassers um 20 K, einem Kühlwasservolumenstrom von 42 l/h, der spezifischen Wärmekapazität des Wassers von 4,2  $\text{kJ/(kgK)}$  und der Wärmeübertragungsfläche der Wand wurde die Wärmestromdichte in das Wasser zu 104  $\text{kW/m}^2$  bestimmt; die Ergebnisse zeichnen sich somit durch eine hohe Konsistenz aus.

Experimentelle Untersuchungen an vergleichbaren Messobjekten wurden zuvor u. a. von [126] durchgeführt: Die mittels Phosphorthermometrie gemessenen Wandtemperaturen lagen in der Regel zwischen 290 und 410 K und die daraus abgeleiteten Wärmestromdichten lagen mit 93-180  $\text{kW/m}^2$  in der gleichen Größenordnung, wie die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Werte. Ein sehr ausführlicher Überblick über das Feld der Wandwärmeströme bei wandnaher Verbrennung ist in [32] zu finden.



**Abbildung 6.14.:** Temperatur und CO-Stoffmengenanteil über der Wandabstand. Vergleich von Messdaten mit Simulation (für  $r = 0$ ,  $\phi = 1$ ,  $Re=2500$ ).

#### 6.2.3.6. Vergleich mit 1D-Simulation

Durch die Beschränkung auf die Staupunkts-Stromlinienebene ist es möglich den FWI-Brenner im laminar-stationären Fall auf ein eindimensionales System zu reduzieren, welches mit CANTERA (vgl. Abschnitt 5.4.3) berechnet werden kann. Eine Gegenüberstellung von Mess- und Simulationsergebnissen für den Fall  $\phi = 1$  und  $Re=2500$  ist in Abb. 6.14 gezeigt. Position und Steigung der Flammenfront sowie die Verläufe von Oxidationszone und wandnahe Bereich stimmen qualitativ gut überein. Die Abweichungen in den Absolutwerten der Temperatur sind auf die zu niedrig gewählte Wandtemperatur als Simulationsrandbedingung zurückzuführen. Hinsichtlich der CO-Stoffmengenanteile sind weiteren Untersuchungen nötig, um eine zufrieden stellende Erklärung der Differenz zwischen Messwerten und Simulationsdaten zu finden.

#### 6.2.4. Zusammenfassung

Wie diese Ergebnisse zeigen, eignet sich der FWI-Brenner aufgrund des breiten Stabilitätsbereichs und der guten optischen Zugänglichkeit der Grenzschicht als Messobjekt für spektroskopische Untersuchungen. Die im Rahmen dieser Arbeit erstellten Datensätze stellen die Grundlage für alle weitere Untersuchungen als auch zur Validierung der Simulation der reagierenden Strömung [117] dar.

Wie die Ergebnisse zeigen, eignet sich die Kombination von CARS- und CO-LIF-Systems zur quantitativen Messung von Temperatur und CO-Stoffmengenanteil im wandnahen Bereich. Weiterhin wurde durch die beidseitige Beschichtung von Glasinnen- und Außenwand eine tomographische Wandtemperaturmessung durchgeführt.

# Kapitel 7.

## Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Weiterentwicklung spektroskopischer Methoden zur Charakterisierung wandnaher Verbrennungsvorgänge. Um die wandnahe Flammentemperatur simultan zur CO-Konzentration erfassen zu können, wurde das CARS-System aufgebaut und um das Zwei-Photonen CO-LIF-System erweitert; diese Kombination wurde dabei erstmalig umgesetzt. Die Bestimmung der Verteilung der Oberflächentemperaturen basierte auf der Phosphorthermometrie. Vor der kombinativen Anwendung der Methoden wurden diese einzeln aufgebaut, erweitert und charakterisiert. Ohne auf die Details einzugehen, werden nachfolgend die wesentlichen Punkte dieser Arbeit zusammengefasst und um mögliche zukünftige Aspekte ergänzt.

### Phosphor-Thermometrie

Die zuvor am Fachgebiet entwickelte Methode, basierend auf dem zeitabhängigen Lumineszenz-Abklingverhalten thermographischer Phosphore, wurde durch den Einsatz einer CMOS-Hochgeschwindigkeitskamera von einem null- auf ein zweidimensionales Thermometriesystem erweitert. Zur Durchführung quantitativer Messungen wurde das System hinsichtlich der Einzelschussgenauigkeit zunächst charakterisiert und dann an hoch transienten Systemen, wie optischen Verbrennungsmotoren, eingesetzt. Wichtig dabei sind die homogene Beschichtung und Anregung sowie die Berücksichtigung des nicht-linearen Übertragungsverhalten des CMOS-Detektors. Wie an den kombinativen Messungen am FWI-Brenner gezeigt wurde, ist es durch die beidseitige Beschichtung transparenter Materialien möglich, auf spektroskopischem Wege den Wärmestrom durch eine Wand zu bestimmen. Sofern es möglich ist, dünne Schichten in transparente Bauteile zu integrieren, bzw. lokal anzuregen, ist dieser tomographische Ansatz in der Lage, komplexe Temperaturverteilungen in Bauteilen zu bestimmen, was ein Charakteristikum dieser Methode darstellt. Prinzipiell könnte dieser tomographische Ansatz auch auf die Gasphase übertragen werden, wodurch sich quasi-dreidimensionale Temperaturfelder spektroskopisch bestimmen ließen.

Durch die enge Kooperation mit dem Institut für anorganische Festkörperchemie wurden über 50, darunter auch bislang unbekannte, thermographische Phosphore hergestellt und charakterisiert. Darunter befinden sich Materialien, die, ähnlich wie  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ , eine Quersensitivität gegenüber der Gasphasenzusammensetzung besitzen. Nachdem mit  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ , aufgrund des Langzeitdrifts, keine reproduzierbaren Messungen möglich waren, sollen nun diese neuen Materialien näher untersucht werden, um somit simultan die Oberflächentemperatur und die Konzentration einer Gasphasenkomponente in Wandnähe

bestimmen zu können. Im Rahmen dieser Zusammenarbeit konnte gezielt der Einfluss des Herstellungsverfahrens, der Dotierungskonzentration, des keramischen Gitters und der Dotierungskomponente auf die spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden. Seitens der anorganischen Chemie führten diese grundlegenden Untersuchungen zu fundamentalen Erkenntnissen über die bei der Herstellung einzuhaltenden Randbedingungen. Aus der großen Anzahl von Materialien konnten einige identifiziert und ganz konkreten Anwendungen, wie beispielsweise der Thermometrie bei innermotorischer Verbrennung, zugeordnet werden. Auch weiterhin werden solche konkreten Zuweisungen möglich sein, wodurch die Phosphorthermometrie Einzug in neuen Anwendungsgebieten erhalten kann.

Drei weitere Aspekte seien an dieser Stelle genannt:

- Rußablagerungen auf den Phosphor-Schichten führen zu einer Reduktion der Lumineszenz- und somit Signalintensität. Abhilfe könnten zwischengeschaltete IR-Laserpulse schaffen, die für eine kontinuierliche Reinigung der Oberfläche sorgen. Zwar lieferten erste Tests erfolgversprechende Ergebnisse, aber um die Rückwirkung eines solchen Aufbaus auf das Messobjekt abschätzen zu können, sind weitere Untersuchungen erforderlich.
- Um den steigenden Anforderungen nach dünnen, haltbaren, leuchtstarken und lösungsmittelbeständigen Beschichtungen nachkommen zu können, werden im Rahmen einer Zusammenarbeit mit Materialwissenschaftlern der TU Darmstadt neue Beschichtungsverfahren zum Einsatz kommen.
- Wie bei den Untersuchungen am FWI-Brenner deutlich wurde, ist das Phosphorthermometriesystem in der Lage, die Wandtemperaturverteilung unter einer Blase aufzulösen. Die CMOS-Kamera sollte daher mit einem Fernfeldmikroskop kombiniert und in weiteren zweiphasigen Anwendungen mit anspruchsvollen Randbedingungen eingesetzt werden.

## CARS-Thermometrie

Basierend auf einem Doppelschuss-Laser wurde ein CARS-Messsystem zur Auflösung zeitlicher Temperaturgradienten turbulenter Flammen aufgebaut und charakterisiert. Die zentrale Aufgabe der Aufbauphase bestand in der Konzeptionierung und Justage des Stokes-Lasers, dessen spektrales Profil von entscheidender Bedeutung für die CARS-Thermometrie ist. Die Charakterisierung des Thermometriesystems hinsichtlich Akkuratheit und Präzision erfolgte anhand von Referenzobjekten, wie dem Rohrofen und der adiabaten Flachflamme. Im Heißgasbereich der Flachflamme konnte die grundsätzliche Funktionsweise des Doppelpuls-CARS-Systems gezeigt werden. Die zeitliche Auflösung des System wird jedoch durch die Zeilentransferzeit der CCD-Kamera nach unten beschränkt und beträgt  $310\text{ }\mu\text{s}$ . Durch die spektrale Überlagerung des CARS-Signals mit der Chemolumineszenz-Bande von  $\text{C}_2$  kann dieses Doppelpuls-System jedoch nicht in Bereichen starker Chemolumineszenz eingesetzt werden. Abhilfe würde das Maskieren des CCD-Chips bieten: Zwar kann hierdurch die Überlagerung nicht aufgehoben, wohl aber der  $\text{C}_2$ -Einfluss korrigiert werden. Durch die Aufnahme von Hintergrundspektren an allen

---

Messpositionen konnte im Einzelpulsmodus zum einen um die Chemolumineszenz korrigiert, wie auch durch die spektrale Integration eine qualitative Aussage über die räumliche Verteilung des  $C_2^*$  getroffen werden. Wie am Beispiel des  $C_2$ -Moleküls gezeigt wurde, eignet sich der CARS-Aufbau mit dem Gitterspektrometer neben der Temperaturmessung auch zur Aufnahme spektral hochaufgelöster Chemolumineszenzverläufe. Es liegt daher nahe weitere chemolumineszente Spezies zu messen, um diese den Temperatur- und CO-Verläufen vergleichend gegenüberstellen zu können. Um bewerten zu können, ob die relativen Chemolumineszenzintensitäten in quantitative Werte umgerechnet werden können, sind weitere Untersuchungen erforderlich. Das CARS-System wurde sowohl in einer Diffusions- (Tsuji-Brenner) als auch einer Vormischflamme (FWI-Brenner) eingesetzt und lieferte selbst in unmittelbarer Wandnähe konsistente Temperaturdaten.

## CO-LIF

Die quantitative Bestimmung der CO-Konzentrationen im Einzelschuss in Flammen kann nur unter der Kenntnis der präzisen und akkuraten Temperatur erfolgen. Das CO-LIF-System wurde daher nach dem Aufbau mit dem CARS-System kombiniert. Basierend auf der theoretischen Beschreibung wurden im Rahmen der Charakterisierung alle erforderlichen Einflussgrößen, wie die Abhängigkeit von der Laserintensität und dem Einfluss der Fluoreszenzlöschung, bestimmt. Trotz der Auslegung auf turbulente Systeme, standen im Rahmen dieser Arbeit in der Regel laminare Systeme im Vordergrund. Aufgrund der größeren technischen Relevanz, sollten nach diesen grundlegenden Untersuchungen vermehrt turbulente Flammen untersucht werden. Eine wesentliche Verbesserung des CO-LIF-Systems könnte durch die Optimierung des räumlichen Laserstrahlprofils erfolgen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich die eingesetzten Methoden zur Charakterisierung von thermischen und Konzentrations-Grenzschichten unter Verbrennungsumgebung eignen und sich mittels dieser die Wärmestromdichten durch die laminare Unterschicht und die Wand bestimmen lassen. Bevor die am FWI-Brenner ermittelten Daten zur Validierung numerischer Simulationen genutzt werden, sollten diesen noch die Geschwindigkeitsfelder der Staupunktströmung hinzugefügt werden.





# Anhang A.

## Farbstofflaser

Bei dem verwendeten breitbandigen Farbstofflaser handelt es sich um einen modifizierten Nachbau eines MODE-X ML2, dessen Aufbau grob in Abschnitt 4.2.2 skizziert wurde. Der Fokus dieses Anhangs liegt auf der Justage des Lasers zur Nutzung als breitbandigen Stokes-Laser eines N<sub>2</sub> rotations-vibrations-CARS-Systems, sowie der Beschreibung von Besonderheiten des Aufbaus.

### Anforderungen

Die CARS stellt folgende Anforderungen an den Farbstofflaser:

- Spektrale Position: Peak bei etwa 607 nm
- Spektrale Breitbandigkeit über alle Raman-resonanten Übergänge, FWHM ca. 4 nm
- Optischer Wirkungsgrad zwischen 10 und 25 % sinnvoll; Pumplaserenergie sollte bei ca. 100 mJ bei 532 nm liegen.
- Mittleres spektrales Rauschen, 6-9 %
- Hohe Schuss-zu-Schuss-Stabilität
- Gauß-ähnliches Strahlprofil
- Fokussierbarkeit kleiner 60-90  $\mu\text{m}$
- Kühlung des Farbstoffs sollte für die Stabilität von Absolutintensität und spektralem Profil sorgen.
- Langzeitstabilität des Farbstoffs (bei Rhodamin gewährleistet)

### Lasermedium

Als Lasermedium wird eine Mischung zweier Rhodamin-Typen verwendet, da kein Farbstoff mit einer Peak-Wellenlänge von ca. 607 nm existiert. Folgende Mischungen werden empfohlen: Oszillator-Kreislauf: Rhodamin 610 (115 mg/l), Rhodamin 640 (143 mg/l) in Ethanol und für den Amplifier-Kreislauf: Rhodamin 610 (17 mg/l), Rhodamin 640 (19 mg/l) in Ethanol. Nur über das Verhältnis beider Farbstoffe im Oszillator-Kreislauf

kann die spektrale Lage angepasst werden. Wegen der deutlich höheren Quanteneffizienz von Rhodamin 640 sollte zunächst mit reiner Rhodamin 610 Lösung begonnen werden, die dann unter Kontrolle der spektralen Lage des Peaks mit Rhodamin 640 angepasst werden kann. Das spektrale Verschieben ist aufgrund des großen Flüssigkeitsvolumens in den Farbstoffpumpen recht träge. Je nach Dosierung sollte ca. 1-2 min gewartet werden.

Da das CARS-Signal um die spektrale Verteilung des Stokes-Profiles korrigiert wird, ist eine Justage um  $606,5 \pm 0,5$  nm ausreichend. Leckagen der Pumpen bzw. der Reservoirs (insb. der Deckelabdichtung) führen aufgrund der Verdunstung des Lösungsmittel zu einer spektralen Verschiebung des Profils. Geringe Abweichungen sind wegen der Normierung auf die nichtresonanten Signale unkritisch. Bei jeder Aufnahme des nichtresonanten Signals ist das Profil des Stokes-Lasers zu kontrollieren!

## Justage

Die Beschreibung der Justage ist in Anlehnung an den Aufbau des Lasers in Oszillator und Amplifier gegliedert und geht davon aus, dass alle Komponenten aus dem Laser sowie dessen Wände entfernt wurden. Dies erscheint aufwendig, ist aufgrund der besseren Zugänglichkeit und der uneingeschränkten Möglichkeit des Auskoppelns des Laserstrahls empfehlenswert. Ferner ist das bei der CARS eingesetzte Spektrometer auf die Stokes-Wellenlänge zu kalibrieren. Hierzu können zwei Emissionslinien (603 und 610 nm) einer Neon Niederdruck-Gasentladungslampe (LOT ORIEL, LSP032) genutzt werden. Eine kontinuierliche spektrale Kontrolle der erzeugten Laserstrahlen wird dringend empfohlen, um von Anfang an Fehler ausschließen zu können.

Ohne weitere Hinweise wird davon ausgegangen, dass weder Pump- noch Stokes-Strahl durch falsch justierte Optiken abgeschnitten bzw. unvollständig reflektiert werden. Das optische Pumpen der Küvetten bei ausgeschalteten Farbstoffpumpen ist verboten. Bei einem optischen Wirkungsgrad von 10-20 % sollte der Farbstofflaser mit mindestens 100 mJ bei 532 nm gepumpt werden, um eine ausreichend hohe Laserintensität für den CARS-Prozess zu erhalten.

## Oszillator

Der Oszillator stellt die wichtigste und zugleich am schwierigsten zu justierende Komponente des Lasers dar. Nur hier kann das spektrale Profil des Lasers definiert werden. Folgende Schritte sollten bei dem Aufbau beachtet werden:

1. Oszillatorküvette (Eigenbau mit Glasküvetten von HELMA) so einbauen, dass das Umlenkprisma hinzugefügt werden kann. Die Neigung der Küvette verhindert die Ausbildung parasitärer Oszillationen zwischen den parallelen Küvettenwänden. Kommt es dennoch zu solchen, so liegen diese auf alle Fälle nicht auf der optischen Achse des Laserstrahls. *Vorsicht:* Durch die Neigung der Küvetten treten diese jedoch aus der Laserebene heraus.
2. Planparallele Glasscheibe reflektiert ca. 4 % des Pump lasers und ist senkrecht zur Küvette auszurichten.

- 
3. Der Fokus der Zylinderlinse (plankonvex,  $f = 150 \text{ mm}$ ) liegt idealerweise ca. 2 mm im Innern des Teflon-Strömungskörpers. Beim transversalen Pumpen soll sich eine scharf abgebildete Pumpregion in der Küvette bilden. Rotationsfreiheitsgrad so anpassen, dass die verstärkte spontane Emission (ASE) die Küvette beidseitig horizontal verlässt; Drehwinkel ca.  $5^\circ$ .
  4. Stumpfkegeliges Prisma ( $170^\circ$ ) so ausrichten, dass der Pumpaser von hinten mittig auf die Kante des stumpfen Winkels trifft; idealerweise ergeben sich zwei Pumpregionen gleicher Intensität. Die Entfernung zur Küvette legt den Abstand der Pumpregionen im Lasermedium fest (8-10 mm). Die Intensität der ASE aller vier Austrittspunkte sollte näherungsweise identisch sein. Rotationsfreiheitsgrad des Prismas auf den Winkel der Zylinderlinse abstimmen.
  5. Streifenspiegel so einbauen, dass nur die ASE der unteren Pumpregion durch sich selbst zurück reflektiert und dabei verstärkt wird: ein erster Laser-ähnlicher Strahl entsteht. Dies ist ein entscheidender Schritt, da es in der Küvette zu Reflektionen mit der pumpseitigen Küvettenwand kommen kann. Durch eine Überlagerung beider Reflexe ist zwar die Intensität des entstehenden Strahls maximal, das spektrale Profil zeigt jedoch Interferenzerscheinungen. Der Streifenspiegel sollte daher nicht parallel zur Küvette ausgerichtet, sondern leicht in Richtung des Strömungskörpers verdreht justiert werden. Dies führt zur angesprochenen räumlichen Trennung der laserartigen Punkte nach der ersten Verstärkung durch sich selbst. Beide Punkte sollten im Spektrometer angeschaut werden, wobei der Reflex auf der Seite des Strömungskörpers das bessere spektrale Profil besitzt. Bei der Justage sind Blenden hilfreich, die eine der Pumpregionen blockiert. Erst wenn die gewünschte spektrale Verteilung (keine Interferenzen, keine Unregelmäßigkeiten) **nach** diesem ersten Durchlauf erreicht ist, sollte zum nächsten Schritt übergegangen werden.
  6. Das Umlenkprisma sorgt für einen vertikalen Strahlversatz und ist neben dem Streifenspiegel das wichtigste Element hinsichtlich des spektralen Profils. Es ist so zu justieren, dass der zuvor ausgewählte Reflex der unteren Pumpregion durch stimulierte Emission in der oberen Pumpregion verstärkt wird. Evtl. Reflexe mit der Küvettenwand sind auch hier zu vermeiden und stets im Spektrometer zu bewerten. Es ist normal, dass sich das spektrale Profil durch den zweiten Durchlauf etwas verschlechtert, ohne diesen ist es jedoch nicht möglich den Stokes-Strahl entsprechend der Anforderung zu fokussieren. (Koppelt man nichtverstärktes ASE ins Spektrometer ein, so erhält man ein gleichförmiges spektrales Profil.)

Ist ein erster Laserstrahl entsprechender Intensität und gemäß des geforderten spektralen Profils erzeugt worden, so kann dieser in den Amplifier-Stufen verstärkt werden. Um die Intensität des Laserstrahls vor dem Spektrometer zu reduzieren dürfen nur absorbierende Neutralsdichtefilter genutzt werden; reflektierende Neutralsdichtefilter verursachen zusätzliche hochfrequente Schwebungen durch Interferenzen zwischen Substrat und Beschichtung, die mit dem Laser nichts zu tun haben.

*Achtung:* Es wird ein Teil eines Lasers ins Spektrometer eingekoppelt! Es besteht stets die Gefahr einer Schädigung der Kamera, wenn die Intensitäten nicht entsprechend angepasst werden.

## Amplifier

Im Gegensatz zum Oszillator werden beide Amplifier, entsprechend klassischer Farbstofflaser, longitudinal gepumpt, wodurch dem Stokes-Strahl das transversale Strahlprofil aufgeprägt wird. Eine maximale Überlappung von Pump- und Stokes-Strahl in den Küvetten ist nur möglich, wenn die Strahlen unter kleinem Winkel auf die ebenfalls gekippt eingebauten Küvetten treffen. Der Fokus der Pumpstrahlen ist dabei etwa 200 mm hinter die jeweilige Küvette zu legen, um Einschüsse in der Küvette zu vermeiden. Durch das Verwenden von Strahlfallen können Beschädigungen weiterer Optiken bzw. starke Reflexe vermieden werden. Die plankonvexen Linsen zum Pumpen der Amplifier 1 und 2 haben eine Brennweite von  $f_1 = 800$  mm und  $f_2 = 700$  mm. Die Optiken werden der Reihe nach eingebaut und einjustiert. Es gibt dabei keine besonderen Schwierigkeiten.

Um die zeitliche Verzögerung des Stokes- gegenüber des Pumpstrahls der zweiten Amplifier-Küvette ausgleichen zu können, ist der Pumpstrahl in der Verzögerungstrecke zeitlich anzupassen. Ein Vergleich der von Pump- und Stokes-Laser zurückgelegten Strecken liefert einen guten Anhaltspunkt über die einzustellenden Prismenabstände der Verzögerungstrecke. Die vertikale Polarisierung des Pumplasers bleibt erhalten. Alle Optiken sind entsprechend ihrer Verwendung, Wellenlängen und Polarisierung beschichtet.

Da es sich bei dem Pumplaser um einen PIV-Laser mit zwei unterschiedlichen Kavitäten, und somit auch um zwei Laserpulse mit unterschiedlichem Strahlprofil handelt, sollten beide Stokes-Laserpulse die definierten Anforderungen erfüllen.

# Literaturverzeichnis

- [1] AIZAWA, H.; OHISHI, N.; OGAWA S.; KATSUMATA T.; KOMURO S.; MORIKAWA T.; TOBA E.: *Fabrication of ruby sensor probe for the fiber-optic thermometer using fluorescence decay*. Review of Scientific Instruments, 73:3656–3658, 2002.
- [2] ALDEN, M.; EDNER, H.; SVANBERG S.: *Simultaneous, spatially resolved monitoring of  $C_2$  and OH in a  $C_2H_2/O_2$  flame using a diode array detector*. Appl. Phys. B, 29:93–97, 1982.
- [3] ALLISON, S.W.; BESHEARS, D.L.; BENCIC T.; HOLLERMANN W.A.; BOUDREAUX P.: *Development of temperature-sensitive paints for high temperature aeropropulsion applications*. 37th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 2001.
- [4] ALLISON, S.W.; GILLIES, G.T.: *Remote thermometry with thermographic phosphors: Instrumentation and applications*. Review of Scientific Instruments, 68:2615–2650, Juli 1997.
- [5] ARECCHI, F.T.; SCHULZ-DUBOIS, E.O. (Herausgeber): *Laser Handbook*, Band 1. North-Holland, 1972.
- [6] ATKINS, P.; DE PAULA, J.: *Atkins' physical chemistry*. Oxford University Press, 2006.
- [7] AUGOUSTI, A.T.; GRATTAN, K.T.V.; PALMER A.W.: *A laser-pumped temperature sensor using the fluorescent decay time of alexandrite*. Journal of Lightwave Technology, 5:759–762, Juni 1987.
- [8] BANWELL, C.N.: *Fundamentals of molecular spectroscopy*. McGraw-Hill Book Company Ltd, 1972.
- [9] BARLOW, R.S.; WANG, G.H.; ANSELMO P.; SWEENEY M.S.; HOCHREB S.: *Application of Raman / Rayleigh / LIF diagnostics in turbulent stratified flames*. Proc. Combust. Inst., 32:945–953, 2009.
- [10] BARLOW, R.S.; FRANK, J.H.: *Comparison of CO measurements by Raman scattering and two-photon LIF in laminar and turbulent methane flames*. The Combustion Institute (spring meeting), 1998.
- [11] BARRETT, A.B.: *Chemical applications of nonlinear Raman spectroscopy*. Academic Press Inc., 1981.
- [12] BAUKAL, C.E.; GEBHART, B.: *A review of flame impingement heat transfer studies. 1. Experimental conditions*. Combustion Science and Technology, 104:339–357, 1995.
- [13] BAUKAL, C.E.; GEBHART, B.: *A review of empirical flame impingement heat transfer correlations*. International Journal of Heat and Fluid Flow, 17(4):386–396, 1996.
- [14] BAUM, E.: *Zweidimensionale Bestimmung von Oberflächentemperaturen in einem optisch zugänglichen Verbrennungsmotor mittels thermographischer Phosphore*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2008.
- [15] BERGMANN, L.: *Lehrbuch der Experimentalphysik: Festkörper*, Band 6. Walter De Gruyter Inc., 2. Auflage, 2005.
- [16] BESHEARS, D.L.; CAPPS, G.J.; CATES M.R.; SIMMONS C .M.; SCHWENTERLY S.W.: *Laser induced fluorescence of phosphors for remote cryogenic thermometry*. SPIE, Fiber Optics Smart Structures and Skins III, 1370:365, 1990.
- [17] BESSLER, W.: *Bestimmung zweidimensionaler Schwingungstemperaturfelder des Stickoxid-Moleküls durch Zwei-Linien-laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie*. Diplomarbeit, Rupprechts-Karls Universität Heidelberg, 2000.

- [18] BESSLER, W.: *Quantitative Bestimmung von Stickoxid-Konzentrationsverteilungen und Temperaturen in Flammen in einem weiten Druckbereich mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz*. Doktorarbeit, Ruprechts-Karls Universität Heidelberg, 2003.
- [19] BISCHEL, W.K.; PERRY, B.E.; CROSLLEY D.R.: *Two-photon laser induced fluorescence in oxygen and nitrogen atoms*. Chemical Physical Letters, 82:85–88, 1981.
- [20] BOUST, B.; SOTTON, J.; LABUDA S.A.; BELLENOUE M.: *A thermal formulation for single-wall quenching of transient laminar flames*. Combustion and Flame, 149(3):286 – 294, 2007.
- [21] BOYD, R.W.: *Nonlinear optics*. Academic Press Inc., 1992.
- [22] BRAKEL, R.; SCHNEIDER, F.W.: *Advances in non-linear spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., 1988.
- [23] BREHM, C.: *Systematische Untersuchung eines thermographischen Phosphors zur simultanen Bestimmung von Oberflächentemperaturen und Sauerstoffkonzentrationen*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2009.
- [24] BRINKER, C.J.: *Sol-gel science*. Academic Press Inc., 1990.
- [25] BRÜBACH, J.; DREIZLER, A.; JANICKA J.: *Gas compositional and pressure effects on thermographic phosphor thermometry*. Meas. Sci. Technol., 18(3), Januar 2007.
- [26] BRÜBACH, J., A. PATT und A. DREIZLER: *Spray thermometry using thermographic phosphors*. Appl. Phys. B, 83(4), Januar 2006.
- [27] BRÜBACH, J.; JANICKA, J.; DREIZLER A.: *An algorithm for the characterisation of multi-exponential decay curves*. Opt. Laser Eng., 47(1), Januar 2009.
- [28] BRÜBACH, J.; FEIST, J.P.; DREIZLER A.: *Characterization of manganese-activated magnesium fluorogermanate with regards to thermographic phosphor thermometry*. Meas. Sci. Technol., 19(025602), Januar 2008.
- [29] BRUEBACH, J.: *Spektroskopische Methoden zur oberflächennahen Thermometrie in technischen Verbrennungsumgebungen*. VDI Verlag GmbH, 2008.
- [30] BRUEBACH, J.; KISSEL, T.; FROTSCHER M.; EULER M.; ALBERT B.; DREIZLER A.: *A survey of phosphors novel for thermography*. Journal of Luminescence, 131:559–564, 2011.
- [31] CHAMBERS, M.D.; CLARKE, D.R.: *Effect of long term, high temperature aging on luminescence from Eu-doped YSZ thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology, 201:3942–3946, 2006.
- [32] CHANDER, S.; RAY, A.: *Flame imgingement heat transfer: a review*. Energy Conversion and Management, 46:2803–2837, 2005.
- [33] CHAO, X.; JEFFRIES, J.B.; HANSON R.K.: *Absorption sensor for CO in combustion gases using 2.3  $\mu\text{m}$  tunable diode lasers*. Meas. Sci. Technol., 20, 2009.
- [34] CHILDS, P.R.N.; GREENWOOD, J.R.; LONG C.A.: *Review of temperature measurement*. Rev. Sci. Instrum., 71(8):2959–2978, 2000.
- [35] CHOY, K.L.; FEIST, J.P.; HEYES A.L.: *Eu-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  phosphor films produced by electrostatic-assisted chemical vapor deposition*. J. Mater. Res., 14(7):3111–3314, 1999.
- [36] CHRISTIENSEN, H.P.; GABBE, D.R.; JENSSEN H.P.: *Fluorescence lifetimes for neodymium-doped yttrium aluminium garret and yttrium oxide powders*. Phys. Rev. B, 25:1467–1473, 1982.
- [37] CLARK, GARY; FARROW, ROGER L.: *The CARSFT code user and programmer information*. Sandia National Laboratories, Livermore, CA 94550, 1990.
- [38] COBURN, R.F.: *Ozone and other photochemical oxidants*. National Academy of Sciences, 1977.
- [39] COOPER, D., L.; KIRBY K.: *Theoretical study of low-lying  $1\Sigma^+$  and  $1\Sigma$  states of CO. I. Potential energy curves and dipole moments*. J. Chem. Phys, 87(1):424–432, 1987.

- [40] DAILY, J.W.: *Laser induced fluorescence spectroscopy in flames*. Prog. Energy Combust Sci., 23:133–190, 1997.
- [41] DEKKER, M.: *Chemical processing of ceramics*. CRC Press, 2005.
- [42] DEMTRÖDER, W.: *Laserspektroskopie*. Springer, 2004.
- [43] DEWITT, R.N.; HARVEY, A.B.; TOLLES W.M.: *Theoretical development of third-order susceptibility as related to coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS)*. NRL Memorandum, 3260, 1976.
- [44] DIEKE, G.H.: *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. John Wiley & Sons, Inc., 1968.
- [45] DONNALLY, V.M.; PASTERNAK, L.: *Reactions of  $C_2$  with  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  and  $O_2$  using multiphoton uv-excimer laser photolysis*. Chemical Physics, 39:427–432, 1979.
- [46] DREIER, T.; LANGE, B.; WOLFRUM M.; ZAHN M.: *CARS measurements and computations of the structure of laminar stagnation-point methane-air counterflow diffusion flames*. The Combustion Institute, 21:1729–1736, 1986.
- [47] DRUET, S.A.J.; TARAN J.P.E.: *CARS spectroscopy*. Prog. Quant. Electr., 7:1–72, 1981.
- [48] ECKBRETH, A. C.: *Laser diagnostics for combustion temperature and species*. Gordon and Breach Publishers, 1996.
- [49] ECKERT: *Thermographische Phosphorschichten auf der Basis von dotiertem  $Al_2O_3$  und dotiertem Yttrium stabilisiertem  $ZrO_2$ : Hergestellt mit CVD- und Sol-Gel-Verfahren*. Doktorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2010.
- [50] ELDRIDGE, JEFFREY: *Depth-penetrating temperature measurements of thermal barrier coatings incorporating thermographic phosphors*. Journal of Thermal Spray Technology, 13:44–50, 2004.
- [51] ERMAN, P.; RACHLEW-KÄLLNE, E.; SORENSEN S.L.: *Synchrotron radiation induced photoionisation and photodissociation of carbon diode in the 14–35 eV region*. Zeitschrift für Physik, Springer-Verlag, 30:315–321, 1994.
- [52] EWART, P.: *A modeless, variable bandwidth, tunable laser*. Opt. Commun., 55(2):124–126, 1985.
- [53] FABIUNKE, S.: *Realisierung eines optischen Zugangs in einer Mikrobrennkammer*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2009.
- [54] FAUST, W.L.; GOLDBERG, L.S.; CRAIG B.B.; WEISS R.G.: *Time resolved  $C_2$  swan emission from short-pulse uv fragmentation of CO: evidence for two  $C_2$  formation mechanisms*. Chemical Physical Letters, 83:265–269, 1981.
- [55] FEIST, J.P., A.L. HEYES und S. SEEFELT: *Thermographic phosphor thermometry for film cooling studies in gas turbine combustors*. Proc. Inst. Mech. Eng. Part A J. Power Eng., 217(2):193–200, 2003.
- [56] FILIZ: *Novel thermographic phosphors for laser-induced thermometry*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [57] FRANK, J.H.; BARLOW, R.S.: *Simultaneous Rayleigh, Raman and LIF measurements in turbulent premixed methane-air flames*. The Combustion Institute, 27:759–766, 1998.
- [58] FRANK, J.H.; KAISER, S.A.: *High-resolution imaging of dissipative structures in a turbulent jet flame with laser Rayleigh scattering*. Exp. Fluids, 44:221–233, 2008.
- [59] FUHRMANN, N.; KISSEL, T.; DREIZLER A.; BRÜBACH J.:  *$Gd_3Ga_5O_{12}$ : Cr - a phosphor for two-dimensional thermometry in internal combustion engines*. Measurement Science and Technology, 22(4):045301, 2011.
- [60] GAYDON, A.G.: *The spectroscopy of flames*. Chapman and Hall Ltd., 1957.
- [61] GERTHSEN, C.: *Gerthsen Physik*. Springer, 2006.

- [62] GIERULSKI, A.; NODA, M.; YAMAMOTO T.: *Pump-induced population changes in broadband coherent anti-Stokes Raman scattering*. Optics Letters, 12(8):608–610, 1987.
- [63] GOEY, L.P.H.; VAN OIJEN, J.A.; HERMANN R.T.E.; BONGERS H.: *Chem1D: a package for the simulation of one-dimensional flames*. <http://www.combustion.tue.nl>, 2002.
- [64] GOLDSMITH, J.E.M. ; ALDÉN, M.; WESTBLOM U.: *Photochemical effects in multiple species fluorescence imaging in hydrogen-nitrous oxide flames*. Applied Optics, 29(33):4852–4859, 1990.
- [65] GOODWIN, DAVE: *Cantera*, 2006.
- [66] GÖPPERT-MAYER, M.: *Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen*. Doktorarbeit, Göttingen, 1930.
- [67] GRATAN, K.T.V.; SELLI, R.K. ; PALMER A.W.: *Ruby decay-time fluorescence thermometer in a fiber-optic configuration*. Review of Scientific Instruments, 59:1328–1335, August 1988.
- [68] GREGOR, M.A.: *A quasi adiabatic flat flame burner for high temperature calibration*. Meas. Sci. Technol., 20:1–7, 2009.
- [69] GRIFFITHS, D.J.: *Introductin to electrodynamics*. Prentice Hall, 3 Auflage, 1989.
- [70] GUERET, C.; DAROUX, M.; BILLAUD F.: *Methane pyrolysis: thermodynamics*. Chemical Engineering Science, 52:815–827, 1997.
- [71] HAIN, R.; KÄHLER, C.J.; TROPEA C.: *Comparison of CCD, CMOS and intensified cameras*. Exp. Fluids, 42:403–411, 2007.
- [72] HEIMBACH, F.: *Molekülaborption und Ozonschicht*. Universität Regensburg, Physikalische Fakultät, 2009.
- [73] HERZBERG, G.: *Molecular spectra and molecular structure*. Robert E. Krieger Publishing Company, 1950.
- [74] HITCHMAN, M.L.: *Chemical vapor deposition: principles and applications*. Academic Press Inc., 1993. x.
- [75] HOLLAS, J.M.: *Modern Spectroscopy*. Wiley, 2008.
- [76] JACKSON, J.D.: *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, Inc., 3 Auflage, 1999.
- [77] JANESICK, J.R.: *Photon transfer*. SPIE Press, 2007.
- [78] JOOS, F.: *Technische Verbrennung*. Springer, 2006.
- [79] KAISER, W.; GARETT, C.G.B.: *Two-photon excitation in  $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$* . Physical Review Letters, 7:229–232, 1961.
- [80] KANIA, T.: *Entwicklung und Integration einer Mikrobrennkammer in einen Mikroenergiewandler*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [81] KATHROTIA, T.; FIKRI, M.; BOZKURT M.; HARTMANN M.; RIEDEL U.; SCHULZ C.: *Study of the  $\text{H O M}$  reaction forming  $\text{OH}^*$ : kinetics of  $\text{OH}^*$  chemiluminescence in hydrogen combustion systems*. Combust. Flame, 157:1261–1273, 2010.
- [82] KHALID, A.H.; KONTIS, K.: *2D surface thermal imaging using rise-time analysis from laser-induced luminescence phosphor thermometry*. Measurement Science and Technology, 20(2):025305, Februar 2009.
- [83] KHAN, M.S.; CRYNES, L.: *Survey of recent methane pyrolysis literature*. Idn. Eng. Chem., 62:54–59, 1970.
- [84] KHARTABIL, A.; LESCHOWSKI, M.; HECHT C. DREIER T.; SCHULZ C.: *Spatially and spectrally resolved chemoluminescence and temperature measurements in counterflow-diffusion flames*. Proc. European Combustion Meeting, 2009.



- 
- [85] KÖHLER, M.; BROCKHINKE, A.; BRAUN-UNKHOFF M.; KOHSE-HÖINGHAUS K.: *Quantitative laser diagnostic and modelling study of C<sub>2</sub> and CH chemistry in combustion*. J. Phys. Chem., 114:4719–4734, 2010.
- [86] KIEFER, W.; BECKMANN, A.: *Non-linear coherent Raman spectroscopy*. Journal of molecular structure, 113:83–99, 1984.
- [87] KISSEL, T.; BAUM, E.; DREIZLER-A.; BRÜBACH J.: *Two-dimensional thermographic phosphor thermometry using a CMOS high speed camera system*. App. Phys. B, 96:731–734, 2009.
- [88] KLEBER, W.; BAUTSCH, H.J.; BOHM-J.: *Einführung in die Kristallographie*. Oldenbourg, 1998.
- [89] KLEIN, J.: *Adiabatischer Besetzungstransfer mittels RAP und STIRAP in einem seltenerd-dotierten Festkörper*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2007.
- [90] KOECHNER, W.: *Solid - state laser engineering*. Springer, 2006.
- [91] KOHSE-HÖINGHAUS, K.; JEFFRIES, J. B.: *Applied combustion diagnostics*. Taylor and Francis Ltd, 2002.
- [92] KOSTER, J.: *Polarisations-sensitive Resonanz-CARS- und Resonanz-Raman-Spektroskopie an metallfreien Porphyrinen*. Doktorarbeit, Julius-Maximilians Universität Würzburg, 2006.
- [93] KREUTNER, W.: *Über die Temperaturmessung in Flammen mit kohärenter anti-Stokes Raman-Streuung (CARS) und spontaner Raman-Streuung. Untersuchung zur Messgenauigkeit in einer laminaren, stationären Flamme bei Atmosphärendruck*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1991.
- [94] KUSAMA, H.; SOVER, O.J.; YOSHIO-T.: *Line shift method for phosphor temperature measurements*. Jpn. J. Appl. Phys., 15:2349–2358, 1976.
- [95] LAKOWICZ, J. R.: *Principles of fluorescence spectroscopy*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2006.
- [96] LAVOLLEE, M.; TRAMER, A.: *Reversibility of collision induced intersystem crossing in CO*. Chemical Physical Letters, 47(3):523–526, 1977.
- [97] LEIWEKE, R.J.; LEMPERT, W.R.: *CO/helium glow discharge temperature measurement using CO 4th positive band LIF*. AIAA Journal, 297(m):1–14, 2002.
- [98] LETOKHOV, V.S.; CHEBOTAYEV, V.P.: *Nonlinear laser spectroscopy*. Springer, 1977.
- [99] LINDEN, J.; TAKADA, N.; JOHANSSON-B.; RICHTER M.; ALDEN M: *Investigation of potential laser-induced heating effects when using thermographic phosphors for gas-phase thermometry*. App. Phys. B, 96:237–240, 2009.
- [100] LINOW, S.: *Über das Potential spektroskopischer Methoden zur Messung von Temperatur und Konzentration in reagierenden technischen Strömungen*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2001.
- [101] LINUS, P.; SHEEHAN, W.F.: *The dissociation energy of carbon monoxide and the heat of sublimation of graphite*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 35:359–363, 1949.
- [102] LIU, T.; CAMPBELL, B.T.; BURNS-S.P.; SULLIVAN J.P.: *Temperature- and pressure-sensitive luminescent paints in aerodynamic*. Appl. Mech. Rev., 50(4):227–246, 1997.
- [103] MAHAN, J.E.: *Physical vapor deposition of thin films*. John Wiley & Sons, Inc., 2000. x.
- [104] MAKER, P.D.; TERHUNE, R.W.: *Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength*. Phys. Rev., 137(3A):A801–A818, Feb 1965.
- [105] MARKER, P.D.; TERHUNE, R.W.: *Study of optical effects to an induced polarization third order in the electric field strength*. Physical Review, 137(3A):A801, 1964.

- [106] McCLEAN, I.P.; SIMONS, A.J.; THOMAS-C.B.; MUTTON J.E.: *Comparison between thin film and bonded powder phosphors for thermographic sensing in gas turbine engines*. IEEE Transactions on Instrumentation and measurement, 49(1):129–131, 2000.
- [107] MENZEL, R.: *Photonics*. Springer, 2007.
- [108] MINCK, R.W.; TERHUNE, R.W. ; C.C. WANG C.C.: *Nonlinear Optics*. In: *Proc. IEEE* 54, Seite 1357, 1966.
- [109] MÜNCHEN, OSRAM GMBH: *Produktübersicht Leuchtstoffe*. 1998.
- [110] MODE-X: *Modeless Laser System Model ML2*. Laser Systems.
- [111] MOKHOV, A.V.; LEVINSKY, H.B.; VAN DER MEIJ C.E.; JACOBS R.A.A.M.: *Analysis of laser-induced fluorescence carbon monoxide measurements in turbulent nonpremixed flames*. Appl. Opt., 34(30):7074–7082, 1995.
- [112] MORTIMER, C.E.: *Chemie*. Georg Thieme Verlag, 1980.
- [113] MOYA, F.S.; DRUET, S.A.J.; TARAN J.P.E.: *Flame investigation by coherent anti-Stokes Raman scattering*. Experimental Diagnostics in Gas Phase Combustion Systems, 53:549–574, 1977. x.
- [114] NEU, E.: *Vorexperimente zur kohärenten überhöhten Raman-Streuung in NO Molekülen*. Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, 2006.
- [115] NEUBERT: *US Patent No. 2,071,471*, 1937.
- [116] OMRANE, A.; JUHLIN, G.; OSSLER F.; ALDEN M.: *Temperature measurements of single droplets by use of laser-induced phosphorescence*. Appl. Opt., 43(17):3523–3529, 2004.
- [117] PANTANGI, P.; SADIKI, A; MANN M.; DREIZLER A.; JANICKA J.: *LES of premixed methane flame impinging on the wall*. Poster, 2010.
- [118] PCI: *Termsymbole und Auswahlregeln für elektronische Übergänge*. Institut für physikalische und theoretische Chemie, Technische Universität Braunschweig, 2010.
- [119] PETERS, N.: *Vorlesungsskript: Technische Verbrennung*. RWTH Aachen, Institut für Technische Mechanik, 2006.
- [120] PLATH, I.: *CARS-Temperaturmessungen an laminaren und turbulenten Flammen*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1991.
- [121] POINSOT, T.: *Theoretical and numerical combustion*. Edwards, 2005.
- [122] PROFOS, P.: *Handbuch der industriellen Messtechnik*. Vulkan-Verlag, Essen, 1978.
- [123] RANSON, R.M.; THOMAS, C.B.; CRAVEN M.R.: *A thin film coating for phosphor thermography*. Meas. Sci. Technol., 9:1947–1950, 1998.
- [124] RANSON, R.M.; EVANGELOU, E.; THOMAS C.B.: *Modeling the fluorescent lifetime of  $Y_2O_3 : Eu$* . App. Phys. Letters, 72(21):2663–2664, MAY 25 1998.
- [125] RICHTER, H.; HOWARD, J.B.: *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways*. Progress in Energy and Combustion Science, 26:565–608, 2000.
- [126] SALEM, M.; STAUDE, S.; BERGMANN U.; ATAKAN B.: *Heat flux measurements in stagnation point methane/air flames with thermographic phosphors*. Exp. Fluids, 49:797–807, 2010.
- [127] SCHLICHTING, H.; GERSTEN, K.: *Grenzschicht-Theorie*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [128] SCHMIDT, J.: *Untersuchung der druckabhängigen Eigenschaften thermographischer Phosphore*. Studienarbeit, Fachgebiet Energie- und Kraftwerkstechnik, TU Darmstadt, 2006.
- [129] SCUSERIA, G.E.; MILLER, M.D.; JENSEN F.; GEERTSEN J.: *The dipole moment of carbon monoxide*. Journal of Chemical Physics, 94:6660–6663, 1991.

- 
- [130] SEITZMANN, J.M.; HAUMANN, J.; HANSON R.K.: *Quantitative two-photon LIF imaging of carbon monoxide in combustion gases*. Appl. Opt., 25:2892–2899, 1987.
- [131] SHEN, Y.R.: *The principles of nonlinear Optics*. Wiley Interscience, 2003.
- [132] SICK, V.; ARNOLD, A.; DIESSEL E.; DREIER T.: *Two-dimensional laser diagnostics and modelling of counterflow diffusion flames*. Proc. Combust. Inst., 23:495–501, 1990.
- [133] SIRAH: *Service Manual, Pulsed Dye Laser, PrecisionScan*. Laser- und Plasmatechnik GmbH, September 2004.
- [134] SNELLING, D.R.; SAWCHUK, R.A.; MUELLER R.E.: *Single pulse CARS noise: a comparison between single-mode and multimode pump lasers*. Appl. Opt., 24(17):2771–2778, Sep 1985.
- [135] SPECTRA-PHYSICS: *Quanta-Ray INDI: User's Manual, Pulsed Nd:YAG Laser*, September 2001.
- [136] SPECTRA-PHYSICS: *Quanta-Ray Lab-Series Lasers: User's Manual, Pulsed Nd:YAG Lasers*, Juni 2003.
- [137] STARKLOFF, R.: *Untersuchung und Charakterisierung der zeitlichen Dynamik phosphorbasierter Wandtemperaturmessungen*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [138] STEHLOW, P.: *Definition der Temperatur und ihre Grenzen*. PTB Mitteilungen, Fachorgan für Wirtschaft und Wissenschaft, 3:227–235, 2007.
- [139] STENZEL, O.: *The physics of thin film optical spectra*. Springer, 2005.
- [140] STEPHAN, P.: *Evaporative heat transport from capillary structures in heat pipes*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1992.
- [141] SULLIVAN, B.J.; CROSLLEY, D.R.: *Two-Photon Laser-Induced Fluorescence of CO in Flames*. Bull. Am. Phys. Soc., 27:882–884, 1982. x.
- [142] SUTER, D.: *Licht-Materie-Wechselwirkung*, Kapitel 3, Seite 38. Universität Dortmund, 2010.
- [143] SWAN, W.: *Über die prismatischen Spectra der Flammen von Kohlenwasserstoffverbindungen*. Ann. Phys., 176:306–335, 1857.
- [144] TARAN, J.P.: *Coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) techniques and applications*. In: *Tunable lasers and applications*, 1976.
- [145] THORNE, A.; LITZÉN, U.; JOHANSSON S.: *Spectrophysics, Principles and Applications*. Springer, 1999.
- [146] TIEE, J.J. ; QUICK, C.R.; LOGE G.W. ; WAMPLER F.B.: *Two-photon pumped CO B-A laser*. J. Appl. Phys., 63((2)):288–290, 1988.
- [147] TIPLER, P. A.: *Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1994.
- [148] TROPEA, C.; YARIN, A. L.; FOSS J. F.: *Springer handbook of experimental fluid mechanics*. Springer Berlin, 2007.
- [149] TSUJI, H.; YAMAOKA, I., 1967.
- [150] TSUJI, H.; YAMAOKA, I.: *Structrue analysis of counterflow diffusion flames in the forward stagnation region of a porous cylinder*. Institute of Space and Aeronautical Science, University of Tokyo, Seiten 723–731, 1971.
- [151] TURNS, S., R.: *An introduction to combustion*. McGraw-Hill Book Company Ltd, 2006.
- [152] VDI-GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN: *VDI-Wärmeatlas*, 2002.
- [153] VISKANTA, R.: *Heat transfer to impinging isothermal gas and flame jets*. Experimental Thermal and Fluid Science, 6(2):111–134, 1993.
- [154] VISKANTA, R.: *Convective and radiative flame jet impingement heat transfer*. Int. J. Transport Phenom, 1:1–15, 1998.

- [155] WAGNER, S.; KLEIN, M.; KISSEL T.; DREIZLER A.; EBERT V.: *Absolute in situ CO-Konzentrationsprofile in laminaren, atmosphärischen, variabel gestreckten Gegenstromflammen mittels TDLAS*. Tagungsband Deutscher Flammentag, 2011.
- [156] WAGNER, S.: *TDLAS Spektroskopie*. Unveröffentlichte Dissertation, 2011.
- [157] WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE R.W.: *Verbrennung*. Springer, 2001.
- [158] WEBER, V.; BRÜBACH, J.; GORDON R.L.; DREIZLER A.: *Pixel-based characterisation of CMOS high speed camera systems*. Appl. Phys. B, 2011. Review.
- [159] WÖHRLE, D.; TAUSCH, M.W.: *Photochemie*. Wiley-VCH, 1998.
- [160] WICKERSHEIM, K. A. und M. H. SUN: *Fluoroptic thermometry*. Medical Electronics, Seiten 84–91, 1987.
- [161] WOLF, M.: *Aufbau und Inbetriebnahme eines Messsystems zur simultanen Bestimmung von Oberflächentemperaturen und Sauerstoffkonzentrationen mittels thermographischer Phosphore*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2008.
- [162] WORLOCK, J.M.: *Laser Handbook*, Band 2. North-Holland, 1972.
- [163] YEN, W.M.: *Inorganic phosphors: compositions, preparation and optical properties*. CRC Press, 2004.
- [164] ZÜCHNER, H.: *Vorlesungsskript: Statistische Thermodynamik*. Universität Münster, Institut für physikalische Chemie, 1998.

---

# Lebenslauf

Name	Thilo Kissel	
Geburtsdatum	15. Dezember 1978	
Geburtsort	Mainz	
Schulbildung	08/1989 – 06/1998	<b>Gauß Gymnasium Worms</b> Allgemeine Hochschulreife
Zivildienst	8/1998 – 9/1999	<b>Malteser Hilfsdienst</b>
Studium	10/1999 – 9/2005	<b>Technische Universität Darmstadt</b> Fachrichtung: Allgemeiner Maschinenbau Vertiefungen: Energietechnik, Thermodynamik, Strömungen, Verbrennung, Messtechnik, Laser-Diagnostik
	09/2001	Vordiplom
	9/2005	Abschluss zum Dipl.-Ing.
Wissenschaftlicher Mitarbeiter	seit 12/2005	<b>Technische Universität Darmstadt</b> Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Reaktive Strömungen und Messtechnik (RSM)